

TARTU ÜLIKOOL  
LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND  
Keemia instituut  
Tehnoloogiainstituut

Jane Roosimaa  
**ISOSORBIIDI DERIVATISEERIMINE  
POLÜMEERITÖÖSTUSE  
LÄHTEAINETEK**  
Bakalaureusetöö(12 EAP)

Juhendajad:  
Lauri Vares, PhD  
Uno Mäeorg, PhD

Tartu 2016

# SISUKORD

1. SISSEJUHATUS.....	5
2. KIRJANDUSE ÜLEVAADE .....	7
2.1 Isosorbiid .....	7
2.1.1 Isosorbiidi tootmisprotsess .....	8
2.2 Isosorbiidi kasutus ja senised avastused .....	8
2.2.1 Isosorbiid diglütsitüüleeter .....	8
2.2.2 Isosorbiid diglütserool .....	9
2.2.3 Isosorbiid bis(4-metoksütsinnamaat) .....	10
2.2.4 Isoheksiidid kui monomeerid .....	10
2.3 Alkeenide sünteesimise võimalused .....	11
2.3.1 $\text{Me}_3\text{SiBr}$ ja $\text{InCl}_3$ alkeenide sünteesil .....	12
2.3.2 Wittigi reaktsioon .....	12
2.3.3 Swerni oksüdatsioon .....	13
2.3.4 Dess-Martin perjodinaan .....	14
2.7 Eetrite sünteesimise võimalused .....	15
2.7.1 Vinüülne transeetifikatsioon elavhõbeda atsetaadiga .....	15
2.7.2 Vinüülne transeetifikatsioon diiriidiumi katalüsaatoriga .....	16
2.7.3 Allüülne transeetifikatsioon .....	16
2.8 Polümerisatsioonireaktsioonid .....	17
2.8.1 Akrüülid .....	17
3. EKSPERIMENTAALNE OSA .....	18
3.1 Aparatuur ja töövahendid .....	18
3.2 Ühendi 1 süntees .....	19
3.2.1 Swerni oksüdatsioon .....	19
3.2.2 Monoketooni süntees Dess-Martin perjodinaaniga .....	20
3.3 Allüleerimisreaktsioon isomanniidist .....	20
3.4 Ühendi 2 süntees .....	21
3.5 Ühendi 3 süntees .....	22
3.5.1 Meetod 1 .....	22
3.5.2 Meetod 2 .....	23
3.6 Ühendi 4 süntees .....	25
3.7 Ühendi 5 süntees .....	25

4. TULEMUSED JA ARUTELU.....	27
4.1. Isosorbiidi oksüdeerimine .....	27
4.1.1 Swerni oksüdatsioon .....	27
4.1.2 Reaktsioon Dess-Martin perjodinaaniga.....	28
4.2 Isosorbiidi derivatiseerimine.....	28
4.2.1 Ühendi 2 süntees .....	29
4.2.2 Ühendi 3 süntees, meetod 1 .....	30
4.2.3 Ühendi 3 süntees, meetod 2 .....	31
4.2.4 Ühendi 4 süntees .....	32
4.2.5 Ühendi 5 süntees .....	32
4.3 Tehtud reaktsioonid (Tabel 1) .....	33
4.4 Tulemuste edasine rakendamine .....	34
5. KOKKUVÕTE.....	35
6. SUMMARY .....	37
7. KASUTATUD KIRJANDUS .....	39
8. LISAD .....	41
Lisa 1 Tabelid.....	41
Tabel 1.1 Reaktsioonides kasutatud reagentid .....	41
Tabel 1.2 Reaktsioonides kasutatud solvendid .....	43
Lisa 2 Ühendite TMR-spektrid .....	44
Spekterid 2.1 Ühend 2 TMR-spektrid .....	44
Spekterid 2.2 Ühend 3, meetod 1 TMR spektrid.....	46
Spekterid 2.3 Ühend 3, meetod 2 TMR spektrid.....	48
Spekterid 2.4 Ühend 5 TMR spektrid .....	50
9. TÄNUAVALDUSED .....	52
Infoleht .....	53

## KASUTATUD LÜHENDID

- 1) DCM - diklorometaan
- 2) DMF - dimetüülformamiid
- 3) THF - tetrahüdrofuraan
- 4) ÕKK - õhukese kihi kromatograafia
- 5) DMSO - dimetüülsulfoksiid
- 6) Met.triphen.PI - metüültrifenüülfosfooniumjodiid
- 7) DMP – Dess Martin perjodinaan
- 8) Et<sub>2</sub>NH – dietüülamiin
- 9) Et<sub>3</sub>N - trietüülamiin
- 10) BuLi – butüüllitium
- 11) ACN – atsetonitriil
- 12) Me<sub>3</sub>SiBr – bromotrimetüülsilaan
- 13) *t*-BuOK – kaalium *tert*-butoksiid
- 14) ts – toorsaagis
- 15) pol. ind. – polaarsuse indeks
- 16) PEG – polüetüleen glükool
- 17) kk – keskkond
- 18) tv - tagasivool

# 1. SISSEJUHATUS

Käesoleva töö eesmärk on sünteesida isosorbiidi kaksiksidemega derivaate. Nimetatud ühendid on potentsiaalsed fossiilse tooraine asendajad materjalitööstuses [0,2,3]. Töös on vaatluse all tselluloosist saadav bitsükliline ühend isosorbiid.

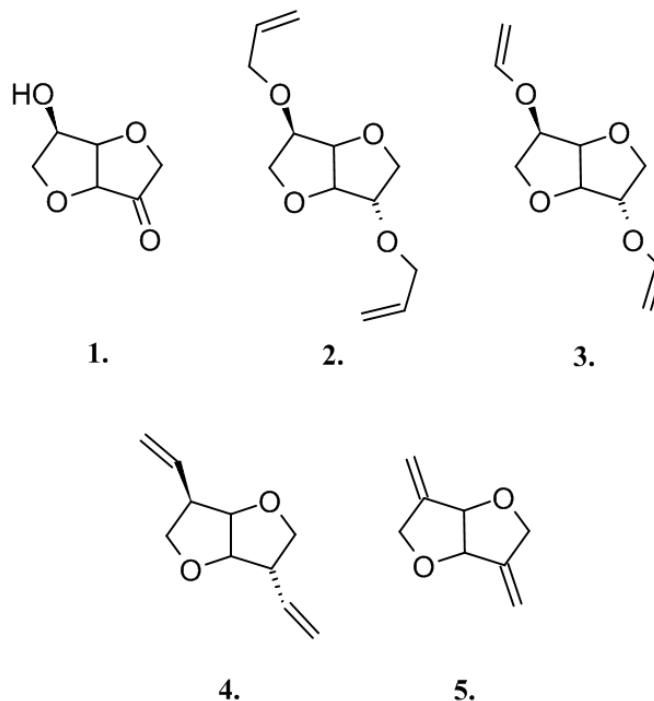
Pidev keskkonna saastatuse kasv on probleem. Plastid, mis ei ole taaskasutatavad, omavad negatiivset mõju taimestikule, metsloomadele, pinnasele. Fossiilsest toorainest valmistatud plastid paiskavad õhku suure koguse CO<sub>2</sub>-te, kuna suur hulk nendest pärast kokku kogumist põletatakse. Lisaks on neil pikk püsivusaeg keskkonnas. Näiteks merre jõudval prügil on oht kahjustada mereelustikku ja mereloomi, kes neelavad prügi alla või takerduvad. See ohustab ka inimesi, sest merest toidulauale võivad jõuda mõningad plaste tarbinud kalade liigid.<sup>3,4</sup>

Keskkonnasõbralike materjalide tootmine ja biomassil baseeruvate polümeeride sünteesi uurimine on kiirelt arenev suund. Nendel polümeeridel on potentsiaal asendada praegu kasutusel olevaid polümeere, olles samal ajal biolagunevad. Süsivesikutest biolagunevate polümeeride valmistamist on uuritud, kuid enamasti ei ole selliste polümeeride omadused sellised, mis võimaldaks nende kasutamist praeguste plastide asendajana. Näiteks palju uuritud tähtsusest saadavad biopolümeerid ei kannata töötlemist kõrgel temperatuuril. Esialgsed uuringud on näidanud, et isoheksiididest saadavate polümeeride temperatuuritaluvus ja töödeldavus on võrreldav praegu kasutusel olevate fossiilsete polümeeridega.<sup>2,6</sup>

Üheks olulisemaks uuenduslike monomeeride tootmisel võib pidada isosorbiidi, kuna ta on võrdlemisi odav, jäiga struktuuriga, suhteliselt stabiilne ning tal on kaks funktsionaalset hüdroksüülrühma, mis on heaks keemilise modifikatsiooni lähtepunktiks.<sup>0,3</sup>

Projekti raames soovitakse sünteesida järgnevaid ühendeid (Joonis 1):

1. Ühend **1** (6R)-6-hüdroksütetrahydrofuro[3,2-b]furaan-3-(2H)-oon;
2. Ühend **2** (3R,6S)-3,6-bis[(prop-2-een-1-üül)oksü]heksahüdrofuro[3,2-b]furaan;
3. Ühend **3** (3R,6S)-3,6-bis(etanüloksü)heksahüdrofuro[3,2-b]furaan;
4. Ühend **4** (3R, 6S)-3,6-di(prop-2-een-1-üül)-heksahüdrofuro[3,2-b]furaan;
5. Ühend **5** (3R,6S)-3,6-dimetüülülidheksahüdrofuro[3,2-b]furaan.



**Joonis 1.** Projekti raames sünteesitavad ühendid.

Saadud ühendeid tõestatakse erinevate struktuuranalüütiliste meetoditega: tuumamagnetresonantspektroskoopia (TMRS), infrapunaspektroskoopia (IPS), kõrglahutus-massispektromeetria (KLMS).

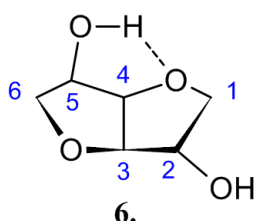
Töö struktuuri saab välja tuua järgmiste alapunktidenä:

1. Isosorbiidi ning tema derivatiseerimise võimaluste uurimine erinevatest kirjandusallikatest;
2. Erinevate sünteesiskeemide katsetamine isosorbiidist vastavate heterotsükliliste alkeenide saamiseks;
3. Tehtud sünteesiskeemide pikem analüüs lähtudes reaktsioonimehhanismidest ja ainete üldistest keemilistest omadustest ning tulemuste edasine rakendamine;
4. Kokkuvõte kogu projekti raames tehtud tööst.

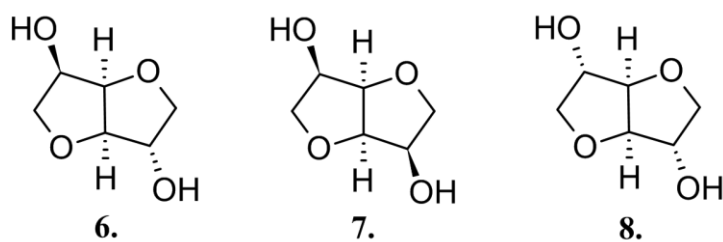
## 2. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

### 2.1 Isosorbiid

Isosorbiid (**6**) 1,4:3,6-dianhüdro-D-glütsitool on kahest *cis*-asendis ühendatud tetrahüdrofuraani tsüklist koosnev molekul. Asendites 2 ja 5 paiknevad sekundaarsed hüdroksüülrühmad, millest asendis 2 paiknev hüdroksüülrühm on *ekso*-konfiguratsiooniga ja asendis 5 *endo*-konfiguratsiooniga. *Endo*-hüdroksüülrühm omab sisemolekulaarset vesiniksidet tema vastas oleva furaani tsükli hapniku aatomiga (Joonis 2), muutes isosorbiidi keemilisi omadusi võrreldes tema diastereomeeri isoidiidiga (**8**). Isomanniidil (**7**) on mõlemad hüdroksüülrühmad *endo*-konfiguratsioonis ja isoidiidil (**8**) *ekso*-konfiguratsioonis (Joonis 3).<sup>0,5</sup>



Joonis 2. Isosorbiidi molekulisisene vesinikside.<sup>5</sup>

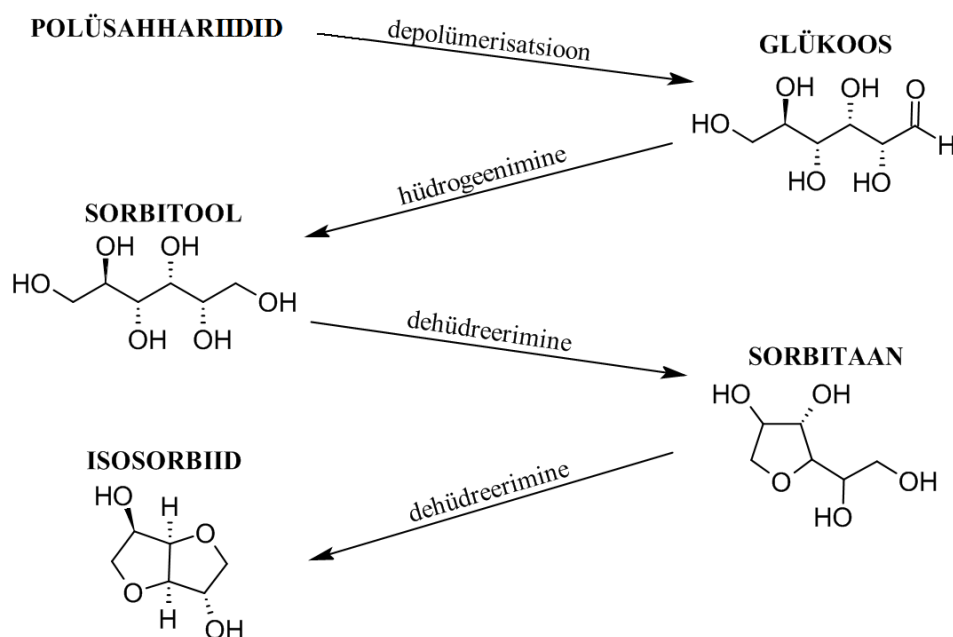


Joonis 3. Isoheksiidide kolm diastereomeeri: 1,4:3,6-dianhüdro-D-glütsitool(**6**), 1,4:3,6-dianhüdro-D-mannitool(**7**), 1,4:3,6-dianhüdro-D-iditool(**8**).<sup>0</sup>

Isosorbiid on üks potentsiaalne fossiilse tooraine asendaja tulevikus. Tema töötlemisel saadavad ühendid on fookuses uute polümeeride tootmisel. Eelnevalt tehtud uurimustest on selgunud, et isosorbiidi muutmise tulusateks derivaatideks on komplitseeritud, kuna hüdroksüülrühmade *endo*- ja *ekso*-konfiguratsioonid 2- ja 5-positsioonidel on erineva reaktiivsuse ja steerilise takistusega.<sup>0,3</sup>

### 2.1.1 Isosorbiidi tootmisprotsess

Isosorbiidi toodetakse biomassist. Nimetatud aine valmib mitmeetapilises protsessis, kus kõigepealt saadakse depolümeerisatsiooni abil polüsahhariididest, tselluloosist või tärklisest kätte glükoos. Glükoosist tehakse hüdrogeenimise teel sorbitool. Viimase etapina viiakse läbi kahekordne dehüdreerimine, mille teel saab sorbitoolist isosorbiid (Skeem 1).<sup>0</sup>



**Skeem 1.** Isosorbiidi tootmine.<sup>0</sup>

## 2.2 Isosorbiidi kasutus ja senised avastused

Isosorbiid on väga hügrokoopne aine - ühes liitris vees on võimalik lahustada kaheksa kilogrammi isosorbiidi. Aine on leidnud kasutust derivaatidena farmaatsiaatööstuses, kosmeetikatööstuses ja materjalitööstuses. Järgnevalt on välja toodud mõned isosorbiidist sünteesitud ja kasutusel olevad ühendid.<sup>6</sup>

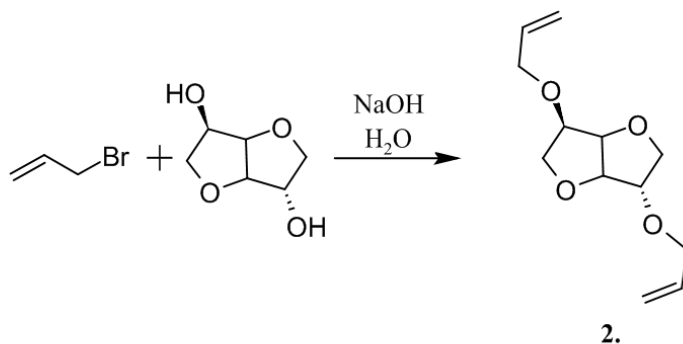
### 2.2.1 Isosorbiid diglütisüüleeter

Isosorbiid diglütisüüleeter on pehme aine, mida on võimalik muuta tugevaks, lisades sellele tugevdajaid. See on ka üks eesmärke seoses sünteesitavate ainetega käesoleva töö raames. Näiteks kasutakse tugevdajatena teatud amiide, mille abil on võimalik sünteesida polümeere hea keemilise stabiilsusega. Neil on kõrge kuumustaluvus ning head mehaanilised omadused.<sup>6</sup>

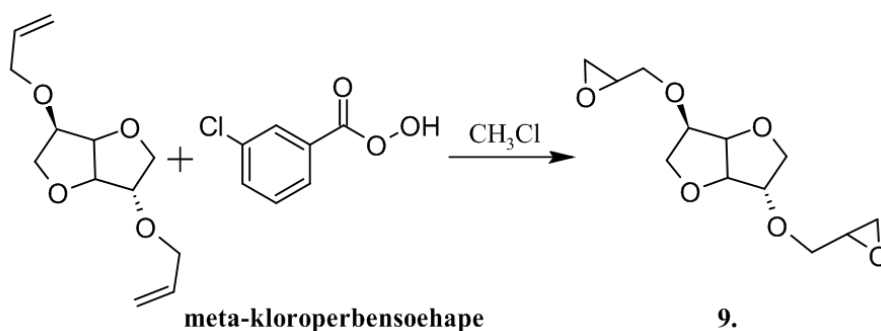


Isosorbiid diglütstitüüleetri saamiseks valmistati eelnevalt diallüülisosorbiid (**2**), kuumutades isosorbiidi allüülbromiidiga NaOH lahuses. Puhastamata reaktsioonisegu töödeldi *meta*-kloroperbensoehappega metüleenkloriidis, et saada isosorbiid diglütstitüüleeter (**9**). Teisalt ei ole ühendi **2** kasutamist meile teadaolevalt uuritud stüreeni või teiste olefiinsete monomeeride võimaliku asendajana (Joonis 4).<sup>6</sup>

#### 1. etapp



#### 2. etapp

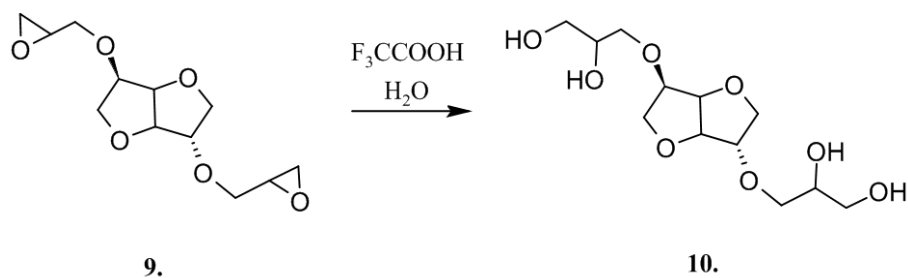


**Joonis 4.** Isosorbiid diglütstitüüleeteri süntees.<sup>6</sup>

### 2.2.2 Isosorbiid diglütserool

Eelnevalt mainitult isosorbiid diglütstitüüleeter (**9**) töödeldakse edasi glütserooliga. Selle protsessi käigus on võimalik saada ühend, mille keemiline struktuur ja hügrooskoopsed omadused on võrreldavad PEG-st valmistatud materjalidega. Kui PEG on saadud taastumatust fossiilsest toorainest, on isosorbiidil baseeruvad polüoolid pärit taastuvatest suhkrutest.<sup>6</sup>

Polüool (**10**) saadakse läbi epoksiidide avamise vesikeskkonnas trifluoroäädikhappe katalüüsil (Joonis 5).<sup>6</sup>

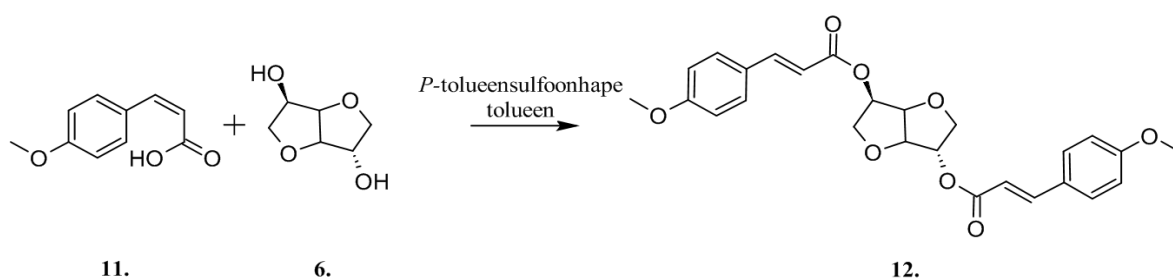


**Joonis 5.** Isosorbiid diglütserooli (**10**) süntees.<sup>6</sup>

### 2.2.3 Isosorbiid bis(4-metoksütsinnamaat)

Nõudluses on UV-kiirguse mõju vähendavad tooted. Fotostabiilsete ja inimsõbralike päiksekreemide tootmine ei ole lihtne ja paljud ained on oma toksilisuse tõttu päiksekreemides keelatud. On leitud, et anorgaanilised päiksekreemid, mis sisaldavad fotokaitsvate ühenditena TiO<sub>2</sub> ja ZnO, võivad moodustada oksüdeerivaid radikaale ja muid hapnikuühendeid, näiteks H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, mis omavad tsütotoksilist mõju naharakkudele.<sup>6</sup>

Isosorbiid (**6**), kui mittetoksiline looduslik ühend, sobib nahasõbralikumate päiksekreemide tootmiseks. Vastavaid monomeere on võimalik teha estrifikatsioonil kaneelhappe ja isosorbiidiga. Reaktsioonis liituvad kaks 4-metoksükaneelhappe (**11**) molekuli isosorbiidile happelises keskkonnas *P*-tolueensulfoonhappe katalüüsil. Tekib isosorbiid bis(4-metoksütsinnamaat) (**12**) (Joonis 6).<sup>6</sup>



**Joonis 6.** Isosorbiid bis(4-metoksütsinnamaadi) (**12**) süntees.<sup>6</sup>

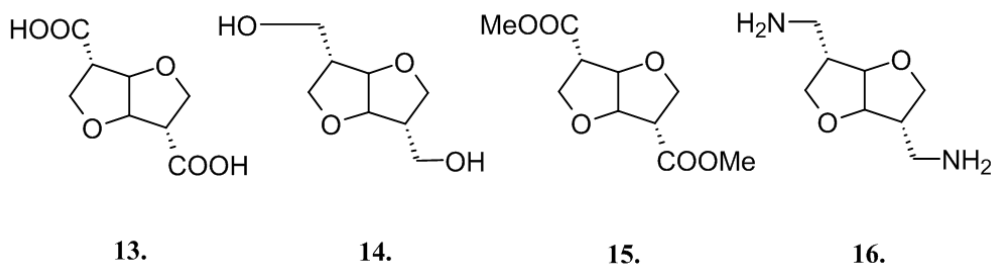
### 2.2.4 Isoheksiidid kui monomeerid

Isoheksiide võimalikku kasutust on uuritud farmaatsiatööstuses, katalüsaatorina keemiatööstuses ning materjalitööstuses vedelkristallides ja polümeeride lähteainetena.<sup>3,6</sup>

Isoheksiidide polümeriseerimisel ilmneb probleem – sekundaarsete hüdroksüülrühmade piiratud reaktiivsus. Lisaks on polükondensatsioonil tekkinud polümeerid väikse molekulmassiga, mis viib polüestrite kristallilisuse vähenemiseni.<sup>3</sup>

Nimetatud polümeerid vajavad suuri molekulmasse, et omandada samu mehhaanilisi omadusi, kui fossiilse tooraine baasil saadavad polümeerid. Suurte molekulmasside saamiseks on vaja tõsta polümerisatsioonireaktsiooni temperatuuri ja pikendada reaktsioonigaega. See aga võib viia ahelate katkemiseni. Põhjuseks on isoheksiidide ebastabiilsus kõrgetel temperatuuridel (üle 250°C).<sup>3</sup>

Isoheksiidide saaks kasutada tööstuslikes polümeerides, kui suurendada nende reaktiivsust, mis võimaldaks polümerisatsioonid läbi viia madalamatel temperatuuridel. Reaktiivsuse suurendamiseks on isomanniidist, kui ühest isoheksiidist, sünteesitud rida erinevaid derivaate (Joonis 7).<sup>3</sup>



**Joonis 7.** Isomanniidist sünteesitud ühendid.<sup>3</sup>

Uurimusest leiti võimalus sünteesida stereokeemiliselt kindlaid süsinik-pikendatud isoheksiidi skelette, kui potentsiaalseid uudseid polümeeride monomeere.<sup>3</sup>

### **2.3 Alkeenide sünteesimise võimalused**

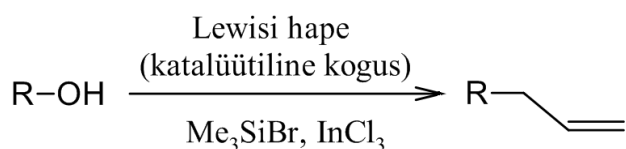
Isosorbiidist saadavate derivaatide puhul on väljakutseks tugevalt elektronegatiivsete hapniku aatomite muutmine heaks lahkuvaks rühmaks. Selle realiseerimiseks saab proovida otsest funktsionaalrühmade liitumist furaanitsüklite külge hüdroksüülrühmade asemele..<sup>7</sup>

Süsinik-süsinik sideme tekkimine otsese hüdroksüülrühma vahetusreaktsioonina on väga oluline reaktsioon orgaanilises sünteesis. Nimelt on alkoholid sagedasti esinevad ühendid looduslikes produktides ja tihti lähteaineks karbonüülide, eetrite ja alkeenide saamisel. Eelpool nimetatud reaktsiooni uurimiseks on võetud kaks järgnevat sünteesimeetodit.<sup>7</sup>

### 2.3.1 Me<sub>3</sub>SiBr ja InCl<sub>3</sub> alkeenide sünteesil

Üks võimalus isosorbiidi hüdroksüülrühma asendamiseks süsinikahelaga on katalüüs indiumiühendiga. Indiumi sooladel on mõõdukas Lewise happelisus ja nad ei ole vee suhtes väga tundlikud. Need omadused teevad nad headeks katalüsaatoriteks.<sup>7</sup>

Reaktsioonil alkoholiga, annavad InCl<sub>3</sub> ja Me<sub>3</sub>SiBr kombinatsioon produkti ilma vaheetapi moodustamiseta (Skeem 2).<sup>0,7,8</sup>

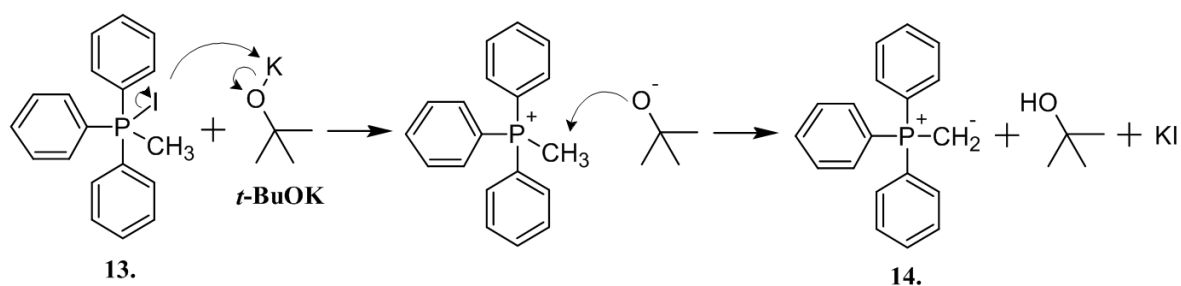


*Skeem 2.* Reaktsioon Me<sub>3</sub>SiBr ja InCl<sub>3</sub>-ga.<sup>7</sup>

### 2.3.2 Wittigi reaktsioon

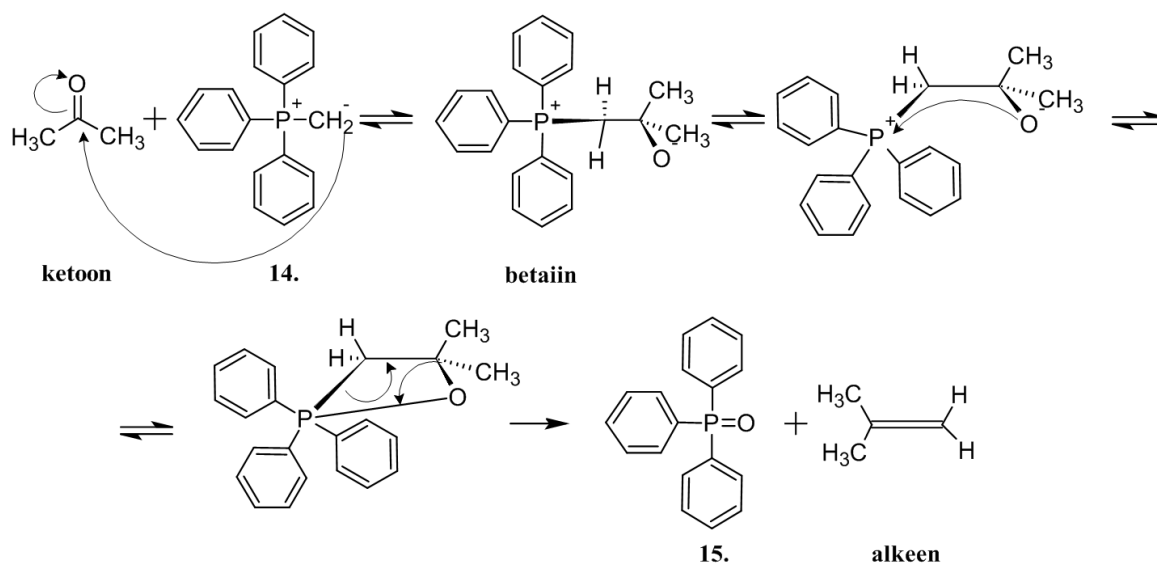
Wittigi reaktsioon võimaldab konverteerida ketooni alkeeniks. Tekkiv alkeen võib olla kas E või Z stereokeemiaga. Soodustatult tekib Z-isomeer, kui Wittigi reaktsioonis tekkinud üliid on stabiliseeriv ning E-isomeer tekib peamiselt stabiliseeriva üliidiga. Kuna meie soovime liita isosorbiidi oksüdeeritud vormile ainult ühe süsiniku, siis E/Z isomeeria ei ole relevantne. Seega ei ole vajalik stabiliseeriva üliidi kasutamine ja võime kasutada reaktsiooni läbi viimiseks destabiliseerivat üliidi.<sup>10,11</sup>

Wittigi reaktsioon algab trifenüülfosfooniumjodiidi (**13**) ja *t*-BuOK omavahelise reageerimisega, kus alus deprotoneerib soola molekuli metüülrühma, andes üliidi (**14**) (Joonis 8).<sup>10,12</sup><sup>Error! Reference source not found.</sup>



**Joonis 8.** Üliidi (14) teke Wittigi reaktsioonis.<sup>11, Error! Reference source not found.</sup>

Tekkinud üliid (14) reageerib ketooni karbonüülse süsinikuga ning tekib betaiin. Kuna fosfor on väga afiinne hapniku suhtes, muudab betaiin süsinik-süsinik sideme roteerumise tõttu oma konformatsiooni [20]. Uues asendis on fosfor avatud nukleofiilsele rünnakule. Ta annab ära elektronid kaksiksideme moodustamiseks ning tekib trifenüülfosfiinoksiid (15) ja soovitud alkeen (Joonis 9).<sup>10, Error! Reference source not found.</sup>



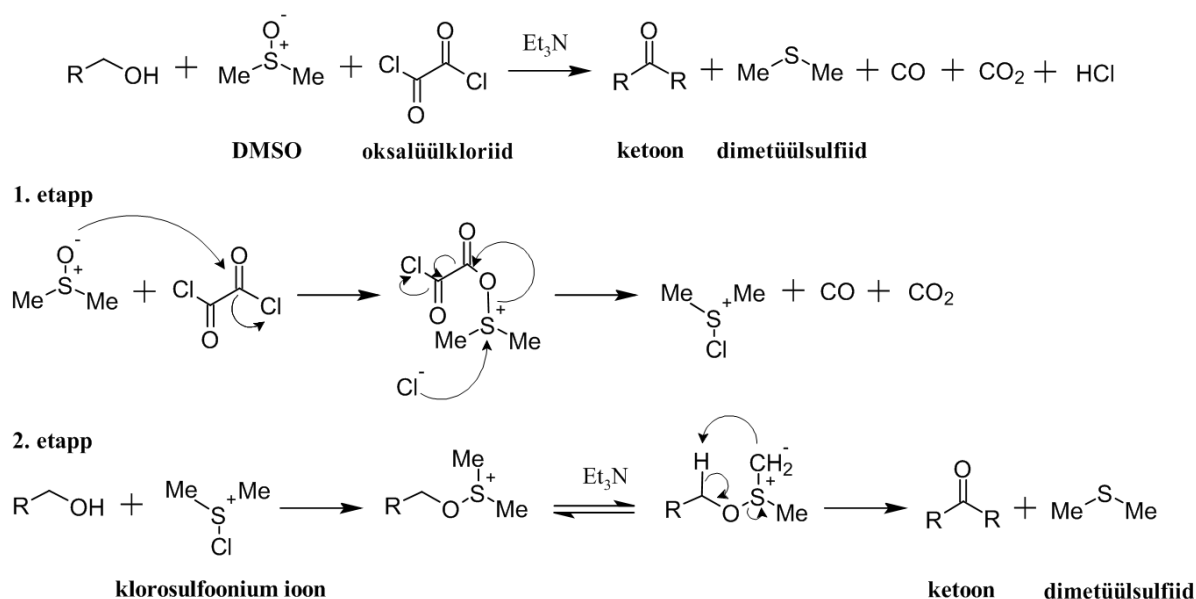
**Joonis 9.** Wittigi reaktsiooni mehhanism.<sup>10</sup>

Reaktsiooni läbiviimiseks isosorbiidiga on vaja eelnevalt alkohol oksüdeerida ketooniks. Ketooni saamise võimalustest on kirjutatud kahes järgnevas alapeatükis.

### 2.3.3 Swerni oksüdatsioon

Swerni reaktsioon on alkoholist ketooni saamise meetod. Reaktsioonis on sulfoksiid oksüdeeriv reagent, mis ise reaktsiooni käigus redutseerub sulfiidiks.<sup>10,12</sup>

Mehhanismi esimeses etapis DMSO reageerib oksalüülkloriidiga, andes elektrofiilse väävliühendi. See tähendab, et laetud hapniku aatom DMSO-l ründab karbonüülrühma oksalüülkloriidil. Kloriid eraldub ja ründab positiivse laenguga väävlaatomit, andes head lahkuvad rühmad CO<sub>2</sub>, CO ja klooriiooni. See reaktsioonietapp on ühesuunaline. Teises etapis klorosulfooniumioon annab sulfooniumisoola, mis on piisavalt stabiilne, et teda protoneerida aluse, tavaliselt Et<sub>3</sub>N poolt. Viimases etapis tekkinud väävelüliid laguneb, andes dimetüülsulfiidi ja soovitud ketooni (Joonis 10).<sup>10,12</sup>

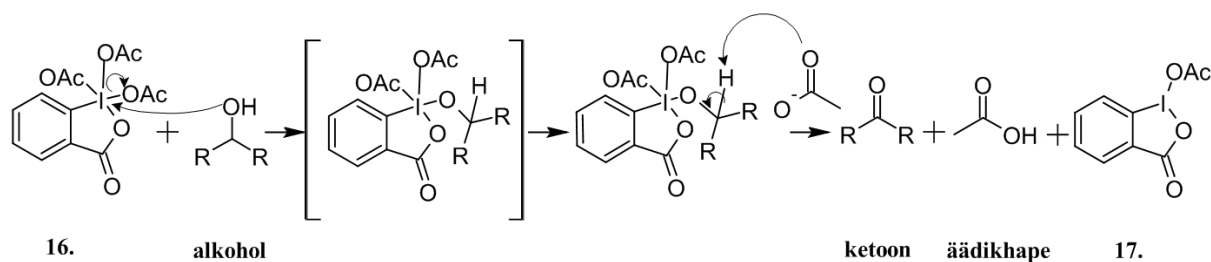


**Joonis 10.** Swerni reaktsiooni mehhanism.<sup>10</sup>

### 2.3.4 Dess-Martin perjodinaan

Keemiline reagent Dess-Martin perjodinaan on väga hea oksüdeerija, mida kasutatakse sekundaarsete alkoholide oksüdeerimisel ketoonideks. Ühendit on lihtne kasutada ja reaktsioon on läbi viidav toatemperatuuril. Reagendi kasutamisel saavutatakse kõrge kemoselektiivsus ning hea saagis. Negatiivne aspekt on see, et tegemist on suhteliselt kalli ning tööstuslikes kogustes ohtliku ainega.<sup>14</sup>

DMP (**16**) reaktsioonil alkoholiga moodustub vaheühendina diatsetoksüalkoksuperjodinaan. Seejärel lahkunud atsetaatrühm käitub kui alus deprotoneerides alkoholi, et moodustada saadustena äädikhape, jodinaan (**17**) ja soovitud ketoon (Joonis 10).<sup>14,15</sup>



**Joonis 10.** Dess-Martin perjodinaani reaktsioon alkoholiga.<sup>15</sup>

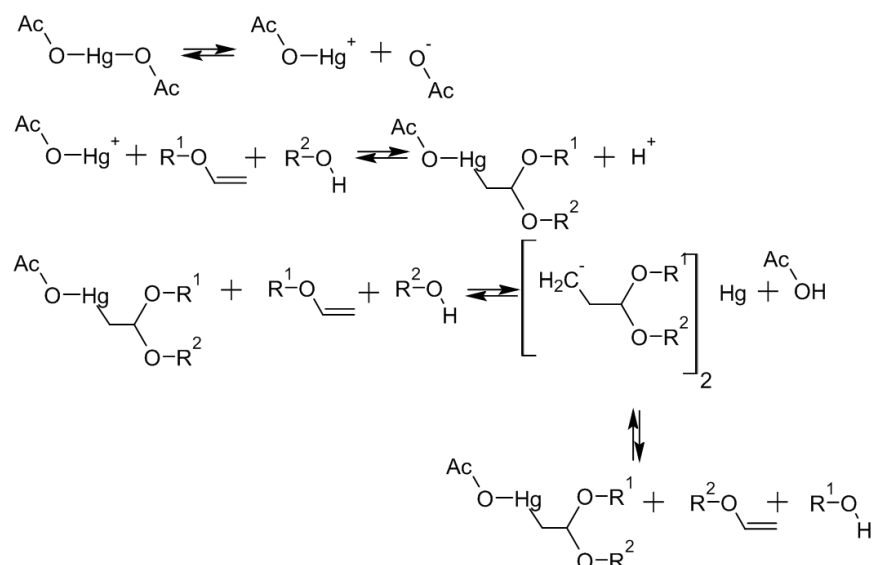
## 2.7 Eetrite sünteesimise võimalused

Isosorbiidiga seoses on uuritud erinevaid eetrite saamise reaktsioone, kasutades asendajatena erinevaid funktsionaalrühmi. Tehtud on katseid, mis viitavad ka kaksiksidemega funktsionaalrühma liitumise võimalusele, kuid täpseid sünteesiskeeme nende saamiseks isosorbiidist ei leidu.<sup>3,16,19</sup>

Järgnevalt on lahti kirjutatud mõned võimalused alkoholidest allüüleetrite ja vinüüleetrite sünteesiks, mis võiksid kulgeda edukalt ka isosorbiiga.

### 2.7.1 Vinüülne transeettrifikatsioon elavhõbeda atsetaadiga

Vinüülne transeettrifikatsioon võimaldab ühe etapilist vinüüleetrite sünteesi otse alkoholist. Elavhõbeda atsetaat katalüüsib vinüüleetrite sünteesi. Vinüülne ühend reageerib kõigepealt elavhõbeda atsetaadiga, mis seejärel reageerib alkoholiga, et moodustada produkt. Detailne sünteesiskeem on ära toodud skeemil 3. **Error! Reference source not found.**



**Skeem 3.** Reaktsioonimehhanism eetri saamiseks alkoholist elavhõbedaatsetaadiga.<sup>8</sup>

### 2.7.2 Vinüülne transeetrifikatsioon diiriidiumi katalüsaatoriga

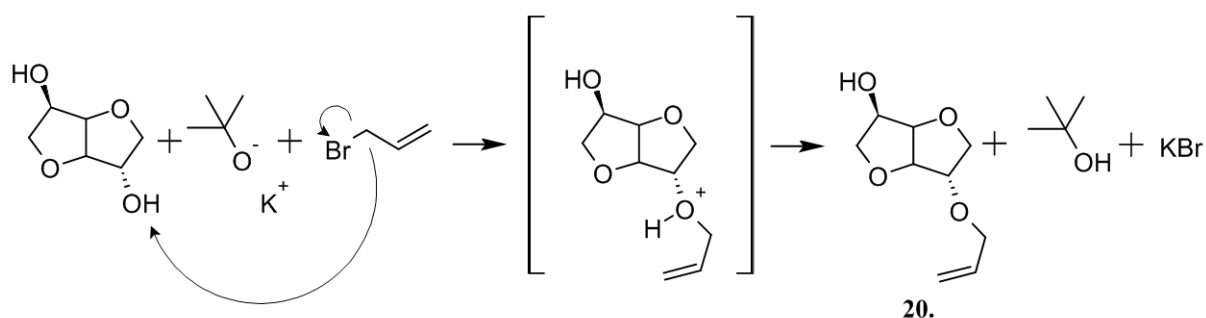
Võimalik on vinüülseid ühendeid sünteesida kasutades diiriidiumi katalüsaatorit (**19**) koos vinüülatsetaadiga (**18**). Täpne reaktsioonimehhanism ei ole selge, kuid võib spekulatsioonida, et Ir-katalüsaator koordineerub vinüülse kaksiksidemega aktiveerides selle. Järgneb isosorbiidi hüdroksüülrühma nukleofiilne rünnak kaksiksidemele ning atsetaat eraldub. Teise võimalusena võib Ir-katalüsaator koordineeruda samaaegselt nii vinüülse kaksiksidemega kui ka isosorbiidi hüdroksüülrühmaga. Järgneb vinüüli ülekande alkoholaadile ning vesiniku liitumine atsetaadile.<sup>17</sup>

### 2.7.3 Allüülne transeetrifikatsioon

Allüüleetrite süntees on üheetapiline. Edukaks on osutunud sünteesid, kus lähteaineteks on isomanniid ning isoidiid. Nimetatud diasteromeeridel on mõned stereokeemilised sarnasused - isomanniidil on 2- ja 5-asendis paiknevad hüdroksüülrühmad *endo*-konfiguratsiooniga ning isoidiidil mõlemad *ekso*-konfiguratsiooniga. Katseid on proovitud teha ka isosorbiidiga.<sup>Error!</sup>

Reference source not found.<sup>16</sup>

Tegemist on SN2 reaktsiooniga, kus tekib allüüleeter (**20**) (Joonis 11).<sup>Error! Reference source not found.</sup><sup>16</sup>



**Joonis 11.** Isosorbiidi allüüleerimise reaktsioonimehhanism. Lahti on joonistatud skeem allüüleerimisest ühele hüdroksüülrühmale.<sup>16</sup>



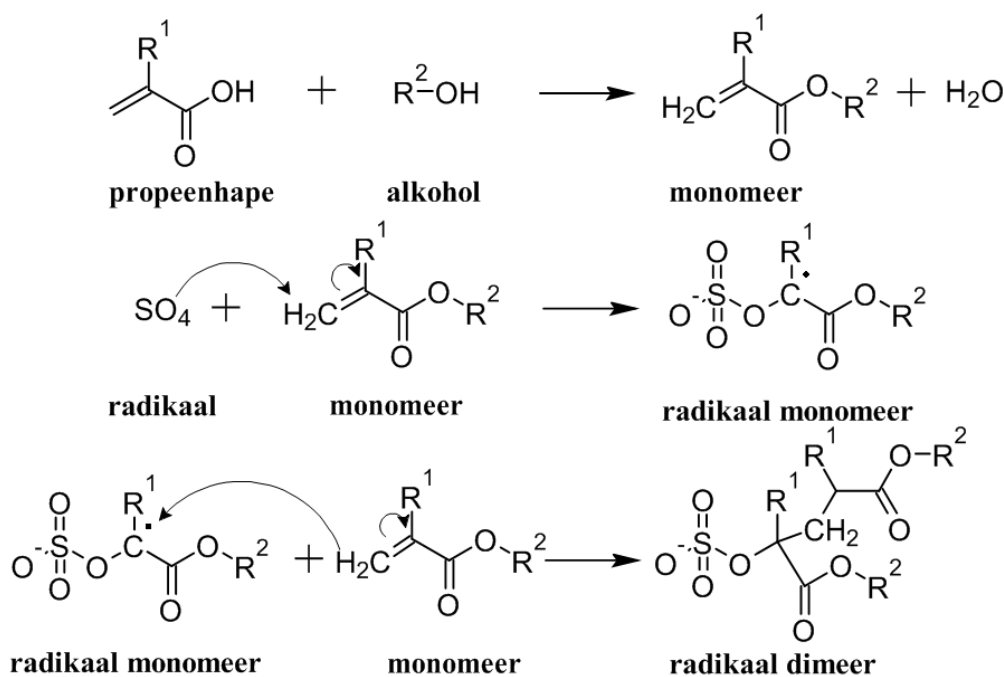
## 2.8 Polümeerisatsioonireaktsioonid

Hetkel on materjalitööstuses kasutusel fossiilsel toorainel põhinevad polümeerid. Esmalt eraldatakse toorainest etüleen, propüleen ja benseen, mis seejärel vastavalt konverteeritakse vinüülatsetaadiks, akrülaadiks, butadieeniks ja stüreeniks. Neid monomeere omavahel kombineerides saadakse polümeerisatsioonireaktsioonis erinevate mehaaniliste ja keemiliste omadustega polümeere. Meie eesmärk isosorbiidiga on proovida asendada eelkõige akrülaati ja stüreeni. Järgnevalt on toodud polümeriseerimise näide akrüülide näol.

### 2.8.1 Akrüülid

Akrüülid on polüestrid, mis baseeruvad akrüülhappel ehk propeenhappel. Nad on leidnud laialdase kasutuse pinnakatetes, värvides ning tekstiilitööstuses.<sup>23</sup>

Akrüülide tegemine algab akrüülhappe konverteerimisega alkoholiga alküülakrülaat estriks. Teises etapis liitub radikaal kaksiksidemega ahela ühele poolele, moodustades radikaal monomeeri. Polümeerisatsioonis liituvad monomeerid üksteisega moodustades kõrgmolekulaarse ühendi, milles üksteisele järgnevalt või hargnevalt on keemiliselt seotud suur arv vastavaid elementaarühkisid (Skeem 4).<sup>11, 21, 23</sup>



Skeem 4. Akrülaathappest polümeeri saamine.<sup>23</sup>

### 3. EKSPERIMENTAALNE OSA

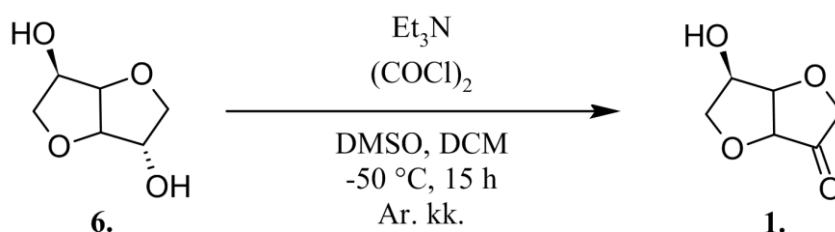
#### 3.1 Aparatuur ja töövahendid

- **Õhukese kihi kromatograafia** on teostatud alumiinium-silikageelplaatidel. UV-plekkide visualiseerimiseks kasutati UV-lampi lainepikkusega 254 nm. Ilmutitena olid kasutusel fosformolübdeenhape, vanilla, ninhüdrin, hüdrasiin ja kaaliumpermanganaat.
- **Tuumamagnetresonants spektrid** on mõõdetud Bruker Avance II 400 MHz ja Bruker Avance II 700 MHz spektromeetritel. Spektritel esitatud keemilised nihked on ppm skaalas. Deuteeritud solvendi signaalide paiknemine spektritel  $\text{CDCl}_3$ :  $^1\text{H}$  TMR  $\delta = 7.26$  ppm ja  $^{13}\text{C}$  TMR  $\delta = 77.0$  ppm.
- **Infrapuna spektrid** on mõõdetud Shimadzu IRAffinity-1 MIRacle10 spektromeetril.
- **Kõrglahutus-massispektrid** on mõõdetud LTQ Orbitrap analüsaatoril. Antud spektrid mõõdeti Merilin Saarma ja Sergo kasvandiku poolt.
- **Vaakumdestillatsioon** on teostatud aparatuuriga BÜCHI glassoven B-585.
- **Solvendid on eemaldatud** ainetelt rotaatoraurutiga.

### 3.2 Ühendi 1 süntees

Käesoleva töö üks eesmärgke oli sünteesida monoketoon (**1**), et selgitada isosorbiidi (**6**) hüdroksüülrühmade eri konfiguratsioonide reaktiivsus. TMR-spektroskoopia abil sai määrata milline hüdroksüülrühm esmalt oksüdeerub, kas *endo*- või *ekso*-alkohol. Monoketooni saamiseks prooviti kahte erinevat meetodit.

#### 3.2.1 Swerni oksüdatsioon



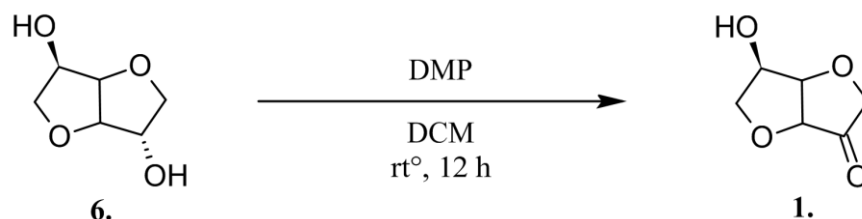
**Joonis 12.** Isosorbiidi Swerni reaktsioon.

Võeti eksikaatoris eelnevalt seisnud kolb (maht 50 ml). Kolbi pandi magnetsegaja ja peale septum. Reaktsioonikolvis tekitati hõrendus ning kolb täideti argooniga. Temperatuuril  $-40^\circ\text{C}$  lisati reaktsioonikolbi argooni keskkonnas  $(\text{COCl})_2$  (0,51 ml, 6,02 mmol). Seejärel lisati 20 ml DCM-i. Lisatud lahustil lasti jahtuda 20 min, misjärel lisati süstlaga 0,44 ml DMSO-d koos väikese koguse DCM-ga (ca 0,5 ml).

Isosorbiid (**6**) (200 mg, 1,369 mmol) kaaluti teise reaktsioonikolbi (maht 10 ml). Kolvis tekitati veejoapumba abil hõrendus ja täideti see argooniga. Lisati veel 2 ml DMSO-d ja lahustamiseks 10 ml DCM-i. 30 min pärast, kui isosorbiid oli täielikult lahustunud, süstiti teise kolvi sisu esimesse kolbi. Temperatuur varieerus  $-50^\circ\text{C}$  kuni  $-40^\circ\text{C}$ . 3 h pärast lisati reaktsioonikolbi 1,9 ml  $\text{Et}_3\text{N}$ . Reaktsioon jäeti ööseks segama.

Reaktsioonisegust tehti ÕKK-plaat ja võeti TMR-spekter. Toorprodukt puhastati kolonnkromatograafia abil silikageelil (kolonni diameeter 2 cm, silikageeli kõrgus kolonnis 10 cm, vooluti 5-7% MeOH/DCM). Fraktsioonidest võeti TMR-spektrid. Reaktsioon ei andnud soovitud tulemusi ja produkti (**1**) ei tuvastatud (Joonis 12).

### 3.2.2 Monoketooni süntees Dess-Martin perjodinaaniga

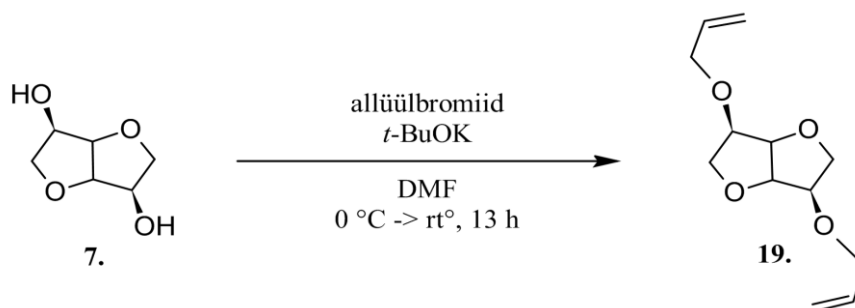


**Joonis 13.** Isosorbiidi (6) reaktsioon Dess-Martin perjodinaaniga.

Ümarkolbi (maht 50 ml) kaaluti isosorbiidi (6) (50 mg, 0,342 mmol) isosorbiidi. Lahustamiseks lisati 15 ml DCM-i. Kolvi alla asetati jäävann ja jäeti segama. Tunni aja pärast lisati DMP (7,6 mg, 0,171 mol). Reaktsioon jäeti ööseks segama.

Toorproduktist tehti ÕKK-plaat ja võeti TMR-spekter. Toorprodukti puhastati kolonnkromatograafia abil silikageeliga (kolonni diameeter 2 cm, silikageeli kogus 7 cm, vooluti 3% MeOH/DCM). Fraktsioonid puhastati DMP-i jääkidest pastöörpipeti ja vati abil ning võeti TMR-spekter. Reaktsioon ei andnud soovitud tulemusi ja produkti (1) ei tuvastatud (Joonis 13).

### 3.3 Allüleerimisreaktsioon isomanniidist

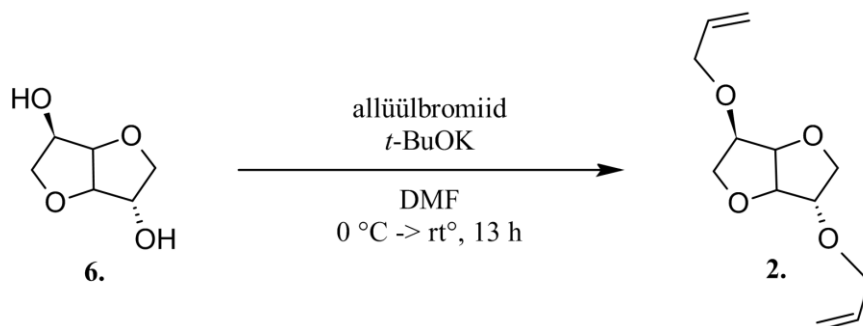


**Joonis 14.** Allüleerimine isomanniidiga.

Ümarkolbi (maht 25 ml) kaaluti isomanniid (7) (200 mg, 1,369 mmol). Kolbi lisati magnetsegaja, peale pandi septum, ning juhiti läbi argoon. Viaali kaaluti 340 mg (3,03 mmol) *t*-BuOK. Reaktsioonikolvilt eemaldati hetkeks septum ning lisati *t*-BuOK viaalist kolbi. Reaktsioonikolvist juhiti uuesti läbi argoon. Lahustamiseks lisati 6 ml DMF-i. Peale pandi argoonigatäidetud õhupall ja alla jäävann. Kui tahked ained olid reaktsioonikolvis lahustunud, lisati allüülbromiid (238 ul, 2,74 mmol). Reaktsioon jäeti ööseks segama toatemperatuuril (20°C).

Toorprodukt lahjendati veega ning ekstraheeriti 3 korda DCM-ga. Orgaanika kihile lisati  $\text{MgSO}_4$ , et eemaldada  $\text{H}_2\text{O}$ .  $\text{MgSO}_4$  eraldati klaasfiltriga veejoapumba abil. Teostati vaakumdestillatsioon BÜCHI seadmega Kugelrohr ning saadi ühend **19** kui kollane õli, saagisega 80% (Joonis 14).

### 3.4 Ühendi 2 süntees



**Joonis 15.** Diallüüleeter isosorbiidi (**2**) süntees.

Ümarkolbi (maht 25 ml) kaaluti isosorbiid (**6**) (200 mg, 1,369 mmol). Kolbi lisati magnetsegaja, peale pandi septum, ning juhiti läbi argoon. Viaali kaaluti 340 mg (3,03 mmol) *t*-BuOK. Reaktsioonikolvilt eemaldati hetkeks septum ning lisati *t*-BuOK viaalist kolbi. Reaktsioonikolvist juhiti läbi uuesti argoon. Lahustamiseks lisati 6 ml DMF-i. Peale pandi argooniga täidetud õhupall ja alla jäävann. Kui tahked ained olid reaktsioonikolvis lahustunud, lisati allüülbromiidi 238 µl (2,74 mmol). Reaktsioon jäeti ööseks segama ruumitemperatuuril (20°C).

Toorprodukti lahjendati veega ning ekstraheeriti 3 korda DCM-ga. Orgaanika kihile lisati  $\text{MgSO}_4$ , et eemaldada  $\text{H}_2\text{O}$ .  $\text{MgSO}_4$  eraldati klaasfiltriga veejoapumba abil. Teostati vaakumdestillatsioon BÜCHI seadmega Kugelrohr ning saadi ühend **2** kui kollane õli saagisega 68%. Produktist võeti TMR-spekter.

Ühend **2** (Joonis 15) (Lisa 2, spektrid 2.1):

IUPAC: (3R,6S)-3,6-bis[(prop-2-een-1-üül)oksü]heksahüdrofuro[3,2-b]furaan.

$^1\text{H}$  TMR (400,1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  5,95-5,78 (m, 2H); 5,3-5,2 (dd, 2H); 5,19-5,11 (m, 2H); 4,6-4,55 (t, 1H); 4,48-4,45 (d, 1H); 4,20-4,11 (dd, 1H); 4,03-3,95 (m, 5H); 3,94-3,91 (t, 2H); 3,90-3,85 (dt, 1H); 3,58-3,51 (t, 1H) ppm.

$^{13}\text{C}$  TMR (100,6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  134,40; 134,07; 117,50; 117,19; 86,19; 83,65; 80,09; 79,32; 73,28; 71,44; 70,33; 69,70 ppm.

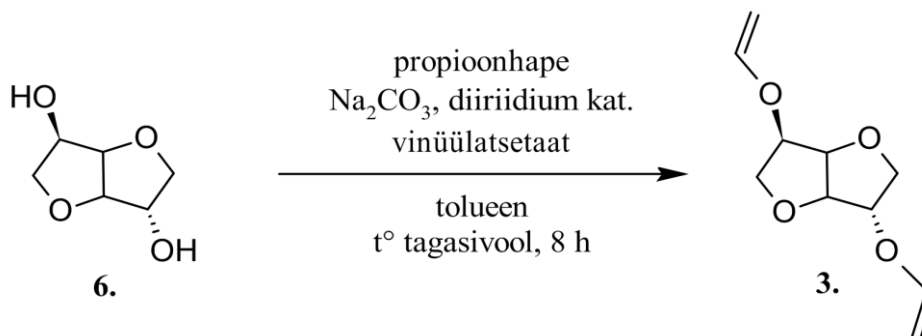
IP (ATR)  $\nu_{\text{max}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3422, 2940, 2874, 1728, 1647, 1130, 1072, 999, 926, 775.

KLMS (ESI): arvutatud ühendile  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4$  ( $\text{M}+\text{Na}^+$ ) 227,1278; leitud 227,1273.

### 3.5 Ühendi 3 süntees

Divinüüleeter isosorbiidi (**3**) sünteesil olid kasutusel kaks erinevat sünteesikirja. Mõlemad reaktsioonid eeldasid kuumutamist temperatuurini, millel toimuks püstjahutiga tagasivool reaktsioonikolbi.

#### 3.5.1 Meetod 1



**Joonis 16.** Isosorbiidi (**6**) vinüleerimine. Meetod 1.

Kahe kaelaga reaktsioonikolbi (maht 100 ml) kaaluti isosorbiidi (**6**), (2000 mg, 13,685 mmol) ja  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (348,13 mg, 3,285 mmol). Kolbi valati 18 ml tolueeni. Kolvile pandi vee eraldamiseks Dean-Starki kolonn, mis täideti 15 ml tolueeniga, püstjahuti ning argooni balloon. Kolvi alla pandi õlivann. Lisati propioonhape (204,2  $\mu\text{l}$ , 2,737 mol). Ning seejärel pärast 30 minutit lisati katalüsaator bis(1,5-tsüklooktadieen)diiridiium(I) dikloriid (22,98 mg, 0,034 mmol). Reaktsioonisegu segati 30 minutit, misjärel lisati tunni aja jooksul kolmes osas 5 ml (34,213 mmol) vinüülatsetaati, kokku 15 ml. Reaktsioon viidi läbi  $110^\circ\text{C}$  juures. Reaktsioonisegule lisati täiendavalt 0,5 ml dioksaani, parandamaks isosorbiidi lahustumist.

Toatemperatuurile ( $20^\circ\text{C}$ ) jahtunud reaktsioonisegust tehti ÕKK plaat ja lahjendati veega. Seejärel ekstraheeriti kaks korda EtOAc-ga. Orgaanika kihile lisati  $\text{MgSO}_4$  ja likvideeriti sellega  $\text{H}_2\text{O}$ .  $\text{MgSO}_4$  eraldati orgaanikast klaasfiltri abil veejoapumbaga. Roteeriti kokku ja võeti TMR-spekter.

Roteerimisel tekkis sade. Vedelfaas dekanteeriti pealt ära ja sadet puhastati kolm korda eetriga. Tahke aine roteeriti uuesti kuivaks ja võeti TMR-spekter. Spekuleerime, et roteerimise käigus sadenenud ühend võis olla ühepoolset vinüleeritud.

Vedelfaasile teostati kolonnkromatograafia silikageeliga (kolonni diameeter 3 cm, silikageeli 12 cm, vooluti 5-30% EtOAc/petrooleeter). Saadud fraktsioone analüüsiti TMR-spektromeetriaga. Kuna ei saavutatud soovitud ainepuhtust, teostati fraktsioonidele teine kolonnkromatograafia silikageeliga (kolonni diameeter 2 cm, silikageeli 10 cm, vooluti 1% MeOH/DCM). Saadi ühend **3** läbipaistev õli, saagisega 4%.

Ühend **3** (Joonis 16) (Lisa 2, spektrid 2.2):

IUPAC: (3R,6S)-3,6-bis(etenüloksü)heksahüdrofuro[3,2-b]furaan.

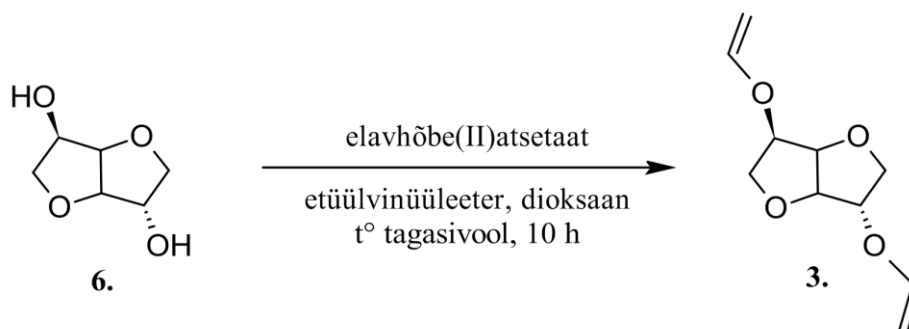
$^1\text{H}$  TMR (400,1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  6,48-6,35 (dd, 1H); 4,90-4,82 (t, 1H); 4,69-4,64 (t, 1H); 4,58-4,55 (d, 1H); 4,55-4,50 (m, 2H); 4,37-4,34 (d, 1H); 4,33-4,30 (d, 1H); 4,20-4,15 (m, 1H); 4,14-4,11 (s, 1H); 4,00-3,95 (m, 1H); 3,94-3,88 (dd, 1H); 3,85-3,80 (dd, 1H); 3,65-3,60 (dd, 1H) ppm.

$^{13}\text{C}$  TMR (100,6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  88,89; 85,52; 85,06; 81,51; 80,32; 77,73; 73,08; 71,85; 69,80 ppm.

IP (ATR)  $\nu_{\text{max}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3430, 1744, 1369, 1234, 1049, 1015, 876, 864, 883, 741.

KLMS (ESI): arvutatud ühendile  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$  ( $\text{M}+\text{Na}^+$ ) 221,0784; leitud 221,1145.

### 3.5.2 Meetod 2



**Joonis 17.** Isosorbiidi (**6**) vinüleerimine. Meetod 2.

Reaktsioonikolbi (maht 25 ml) kaaluti isosorbiidi (**6**) (500 mg, 2,7 mmol) ning elavhõbeda(II)atsetaati (875 mg, 2,7 mmol). Tahkete ainete lahustamiseks ja reaktsiooni alustamiseks lisati 5 ml (katalüütiline kogus 5.5 mmol) etüülvinüületrit. Kolbi lisati magnetsegaja, kolvi alla õlivann ning peale püstjahuti ja argooni ballooni. Temperatuuri tõsteti 80°C-ni püstjahutiga tagasivooluks ja jäeti käima üleöö.

Järgmisel päeval lasti reaktsiooniselgul jahtuda toatemperatuurile (20°C), lahjendati veega ning teostati kolmekordne ekstraktsioon DCM-ga. Saadud orgaanika kihti kuivatati MgSO<sub>4</sub>-ga vee kõrvaldamiseks. Tahke MgSO<sub>4</sub> saadi vedelast faasist välja klaasfiltri abil veejoapumbaga. Toorproduktist roteeriti ja kõrgvakumeeriti välja solvendid ning võeti TMR-spekter.

Teostati kolonnkromatograafia silikageeliga (kolonni diameeter 10 cm, silikageeli 4 cm, vooluti 10% EtOAc/petrooleeter). Saadud fraktsioone uuriti TMR-spektromeetriaga. Analüüsist selgus, et tekkinud oli ühend **3**, kui läbipaistev õli, saagisega 50%.

Ühend **3**(Joonis 17) (Lisa 2, spektrid 2.3):

IUPAC: (3R,6S)-3,6-bis(etenüloksü)heksahüdrofuro[3,2-b]furaan.

<sup>1</sup>H TMR (400,1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 6,40-6,32 (dd, 1H); 4,64-4,58 (t, 1H); 4,54-4,45 (m, 2H); 4,32-4,22 (m, 2H); 4,18-4,05 (m, 2H); 3,90-3,82 (m, 1H); 3,60-3,53 (m, 1H); 2,94-2,84 (d, 1H) ppm.

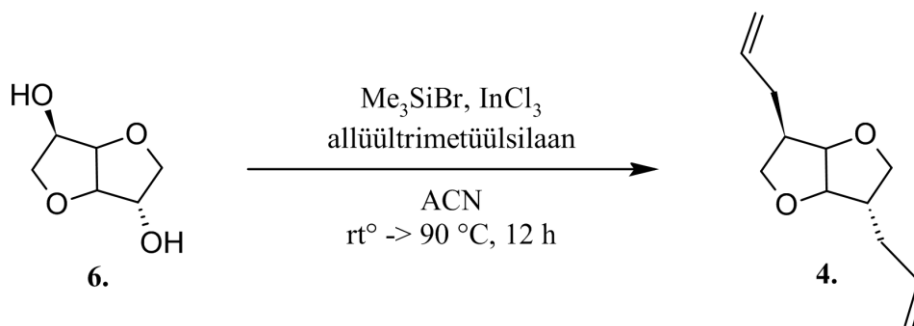
<sup>13</sup>C TMR (100,6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 149,06; 88,79; 84,98; 81,47; 81,42; 72,89; 72,67; 71,84 ppm.

IP (ATR) ν<sub>max</sub> (cm<sup>-1</sup>): 3433, 2947, 2874, 1620, 1408, 1327, 1192, 1080, 1045, 829.

KLMS (ESI): arvutatud ühendile C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (M+Na<sup>+</sup>) 221,0784; leitud 221,0777.



### 3.6 Ühendi 4 süntees

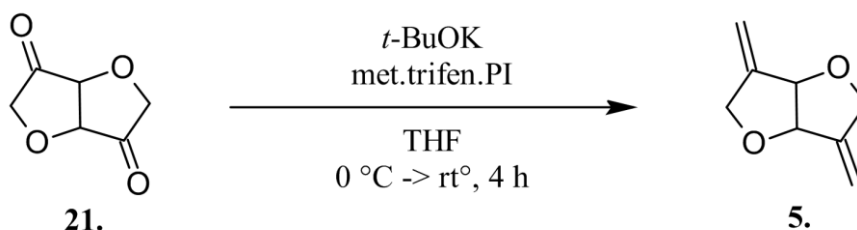


**Joonis 18.** Diallüüლისოსორბიდი (**4**) süntees.

Reaktsioonikolbi kaaluti isosorbiidi (**6**) (200 mg, 1,369 mmol) ja  $\text{InCl}_3$  (15 mg, 0,068 mmol). Lahustamiseks lisati 6 ml atseetonitriili. 10 min pärast lisati allüültrimetüülsilaani (306 mg, 2,737 mmol) ja seejärel  $\text{Me}_3\text{SiBr}$  (21 mg, 0,137 mmol). Kolvi alla pandi õlivann ning peale püstjahuti ja argooni balloon. Temperatuur tõsteti  $90^\circ\text{C}$ -ni püstjahutiga tagasivooluks ja jäeti käima üleöö.

Järgmisel päeval eemaldati kuumutus, lasti jahtuda ruumitemperatuurile. Reaktsioonisegust tehti ÕKK-plaat ja võeti TMR-spekter. Reaktsiooni ei toimunud ja produkti (**4**) ei tekkinud (Joonis 18).

### 3.7 Ühendi 5 süntees



**Joonis 19.** Wittigi reaktsioon diketoonist (**21**).

Diketoon (**21**) (53.6 mg, 0,37746 mol) kaaluti kolbi (maht 50 ml) ja lahustati 2 ml THF-is. Teise reaktsioonikolbi (maht 50 ml) kaaluti  $(\text{CH}_3)_3\text{COK}$  (108,8 mg, 1,334 mol) ja metüültrifenüülfosfooniumjodiidi (0,3674 mg, 0,9044 mol). Lisati magnetsegaja ja septum. Reaktsioonikolvist juhiti läbi argoon ja lisati argooni balloon. Tahkete ainete lahustamiseks lisati 10 ml THF-i. Tunni aja pärast pandi kolvile alla jäävann ning süstiti THF-is lahustunud diketoon teise kolbi. Reaktsioon käis 4 tundi.

Läbi süstla (maht 5 ml), kus sees tseliiti 2 cm ja vatt, eemaldati tahke jääk vedelikust. Saadud vedelale faasile teostati kaks korda kloroformiga roteerimine ja võeti TMR-spekter.

Saadi ühend 9, kui läbipaistev õli, toorsaagisega 54%. Ainesegule teostati ka kolonnkromatograafia silikageelil (kolonni diameeter 2 cm, silikageeli kõrgus 10 cm, vooluti 10% EtOAc/petrooleeter), kuid saagis jäi 4% piiresse ja ei õnnestunud eemaldada solvente täielikult.

Ühend **5** (Joonis 19) (Lisa 2, spektrid 2.4):

IUPAC: (3aR,6aR)-3,6-dimetüülülidnheksahüdrofuro[3,2-b]furaan.

$^1\text{H}$  TMR (400,1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  5,42-5,39 (t, 2H); 5,22-5,19 (t, 2H); 4,84-4,81 (s, 2H); 4,60-4,55 (m, 2H); 4,40-4,335 (td, 2H) ppm.

$^{13}\text{C}$  TMR (100,6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 109,54; 83,78; 70,57; 30,46; 29,25 ppm.

IP (ATR)  $\nu_{\text{max}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2924,1; 2650,8; 2376,3; 2314,58; 1770,65; 1747,51; 1265,3; 1026,13; 802,39; 736,81.

KLMS (ESI): arvutatud ühendile  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$  ( $\text{M}+\text{Na}^+$ ) 139,0754; leitud 139,0749.

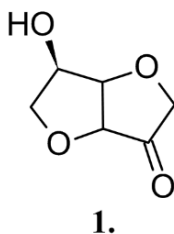
## 4. TULEMUSED JA ARUTELU

Käesolevas töös uuriti isosorbiidi kui tselluloosist saadava aine derivatiseerimise võimalusi. Lisaks olid lähema vaatluse all isosorbiidi oksüdeeritud vormid monoketoon ja diketoon.

### 4.1. Isosorbiidi oksüdeerimine

Käesoleva tööosa käigus uuriti isosorbiidi hüdroksüülrühmade *endo*- ja *ekso*-konfiguratsioonide reaktiivsuse erinevust. Selleks kasutati Swerni reaktsiooni ja reaktsiooni Dess-Martin perjodinaaniga.

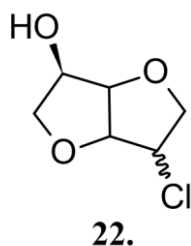
#### 4.1.1 Swerni oksüdatsioon



#### Joonis 20. Ühend 1.

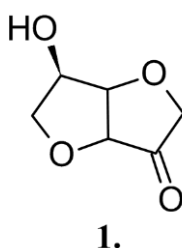
Reaktsiooni käigus sooviti saada regioselektiivselt monoketoon (**1**). Nimetatud ühendi järgi on võimalik määrata TMR-spektroskoopia abil kumb hüdroksüülrühma konformatsioon, (kas *endo*- või *ekso*) on kergemini oksüdeeritav. Tulemuste järgi saab ennustada konfiguratsioonide reaktiivsust, et paremini mõista järgnevalt teostatud derivaatide liitumist *endo*- ja *ekso*-asenditesse (Joonis 20).

Spekuleerime, et tekkinud aine võis olla ühelt poolt oksüdeeritud ja teiselt poolt liitunud kloor (**22**). Halogeeni liitumine võis olla põhjustatud sellest, et Swerni reaktsiooni teises etapis tekkinud klorosulfooniumioon reageerib isosorbiidiga andes tulemuseks uue sulfooniumisoola. Arvame, et reaktsiooni ebaõnnestumine on seotud isosorbiidi omadustega moodustada molekulisest vesiniksidet [**Error! Reference source not found.**]. Võib eeldada, et tekkinud sulfooniumisoola reaktsioon ei olnud täielik ja seega ka polnud piisavalt stabiilne, et teda deprotoneerida Et<sub>3</sub>N poolt. Isosorbiidi hapniku aatom oli avatud nukleofiilsele rünnakule ja toimus kloori liitumine (Joonis 21).



**Joonis 21.** Võimalik moodustunud ühend Swerni oksüdatsioonis.

#### 4.1.2 Reaktsioon Dess-Martin perjodinaaniga



**Joonis 22.** Ühend 1.

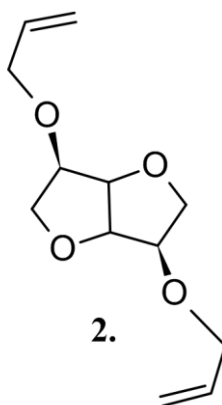
Reaktsiooni eesmärgiks oli oksüdeerida isosorbiidi, mille järgi oleks hea määrata TMR-spektroskoopia abil tema eri hüdroksüülrühmade konfiguratsioonide reaktiivsus. Lähemal vaatlusel tuli tõdeda, et soovitud monoketooni (**1**) kogus oli minimaalne. Kuna DMP on tugev reagent, on ta pigem heaks lähteaineks diketooni saamisel. Täpsemat analüüsi reaktsioonisegule ei teostatud (Joonis 22).

#### 4.2 Isosorbiidi derivatiseerimine

Isosorbiidist prooviti toota nelja erinevat kaksiksidemetega derivaati:

- Ühend **2** (3R,6S)-3,6-bis[(prop-2-een-1-üül)oksü]heksahüdrofuro[3,2-b]furaan;
- Ühend **3** (3R,6S)-3,6-bis(etenüloksü)heksahüdrofuro[3,2-b]furaan;
- Ühend **4** (3R, 6S)-3,6-di(prop-2-een-1-üül)-heksahüdrofuro[3,2-b]furaan;
- Ühend **5** (3R,6S)-3,6-dimetüülülidheksahüdrofuro[3,2-b]furaan.

#### 4.2.1 Ühendi 2 süntees



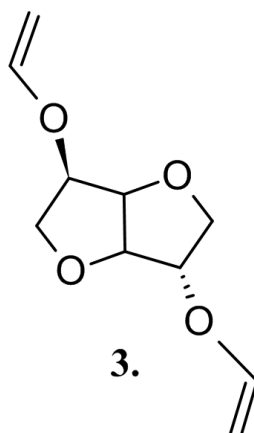
#### Joonis 23. Ühend 2.

Antud ühendi (2) sünteesiks kasutati patendis sisaldunud kirjeldust, mis oli küll võrdlemisi detailne, kuid produktid ei olnud identifitseeritud. Kirjatükk lähtus isosorbiidi diasteromeeridest isomanniidist ja isoidiidist.<sup>16</sup>

Esiõigselt prooviti reprodutseerida sünteesi isomanniidiga, kasutades solvendina THF-i. Tulemusena saadi õige ühend, kuid saagis jäi madalaks. Teisel katsel vahetati ära solvent ja viidi reaktsioon läbi DMF-is. Solvendi vahetamine viis positiivse tulemuseni ja saagis suurenes märgatavalt. Tulemuste paranemine võis tuleneda sellest, et solvendiefektid on tihti määravad reaktsiooni produktide tekkimisel. Polaarsemad solvendid stabiliseerivad ioone paremini[18]. Kuna DMF (pol. ind. 6,4) on polaarsem kui THF (pol. ind. 4,0), suurenes reaktsiooni saagis.

Positiivne tulemus saadi ka sünteesil isosorbiidiga. TMR-analüüsi järgi reaktsiooniprodukt peale ekstraheerimise ja kõrgvakumeerimise põhjalikumast puhastusest kolonnkromatograafiaga ei vajanud (Joonis 23).

#### 4.2.2 Ühendi 3 süntees, meetod 1



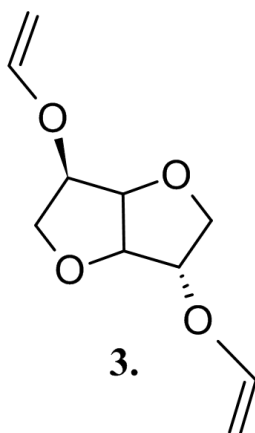
**Joonis 24.** Ühend 3.

Ühendit **3** prooviti sünteesida kahe erineva meetodiga. Mõlemad reaktsioonid vajasisid kuumutamist temperatuurini, kus toimus püstjahutiga tagasivool (Joonis 24).

Meetodis kasutati elavhõbedaatsetaati, et läbi viia vinüleerimisreaktsioon [17]. Reaktsiooni korrati kolm korda. Kolonnkromatograafia abil õnnestus teisel korral saada kätte õige aine, kuid aja käigus toimus aine lagunemine ja reaktsiooni tuli korrata.

Süntees kujunes edukaks kolmandal korral. Kuna solvendina oli kasutusel etüülvinüüleeter ise, oli keeruline ette aimata, kas temperatuuri tõstes tagasivoolu toimumiseni, antud juhul 60-70°C-ni, isosorbiidi lahustuvus paraneb. Kuna seda ei toimunud, lisati dioksaani, kui etüülvinüüleestrist polarsemat solventi reaktsiooni käigus juurde. Viimasel sünteesikorral lisati dioksaani reaktsiooni alguses koos etüülvinüüleestriga, mis tagas isosorbiidi kohese lahustumise. Eeldame, et see võis olla üks põhjustest, miks reaktsioonisaagis paranes märgatavalt.

#### 4.2.3 Ühendi 3 süntees, meetod 2



*Joonis 25. Ühend 3.*

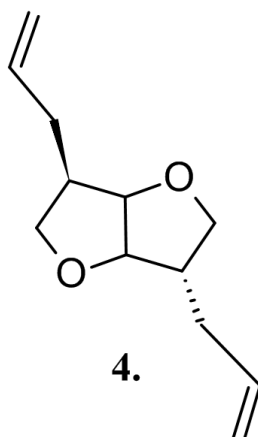
Meetodi proovimiseks, et saada ühendit **3**, viidi läbi neli katset. Sekundaarse alkoholi sünteesiks oli patendis välja toodud vajaliku reagentina propioonhape[17.] Tegemist oli patendiga, kus sünteesikirjelduses aine konkreetset eraldamist ei olnud kirjeldatud. Tulemused olid saadud ainult gaaskromatograafia mõõtes, mistõttu ei saanud me neid tulemusi väga usaldusväärseteks lugeda. Sellegipoolest oli meetod väärt proovimist (Joonis 25).

Happelise keskkonna tekitamiseks kasutati kahel esimesel katsel palderjanhapet. TMR-spektrite lähemal uurimisel saadi laguproduktid. Viimasel korral kasutati sünteesimeetodis kasutatud propioonhapet ning TMR-analüüs näitas produkti olemasolu.

Spekuleerime, et teise happe kasutamine ei mänginud mitte mingisugust rolli. Sünteesi ebaefektiivsus võis olla tingitud sellest, et kahel esimesel katsel ei olnud reaktsioonitingimused piisavad, et toimuks püstjahutiga tagasivool. Teise võimalusena pakume välja lühikese reaktsiooniaja. Kolmandal korral reaktsiooniga pikendati.

Propioonhappega tehtud sünteeside puhul oli näha ka Dean-Starki seadmes vee eraldumist, mida eelnevate kordade puhul märgata ei olnud. Keerukaks osutus aine puhastamine, sest puhastamise käigus oli vaja esmalt lahti saada suurest kogusest tolueenist ja seejärel kõrvalproduktidest. Produkt saadi kätte kõigil reaktsioonidel peale teistkordset kolonnkromatograafiat silikageeliga. Mitmekordne puhastamine viis aine koguse vähenemiseni ja saagised tulid väiksed.

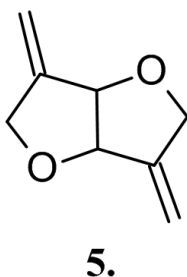
#### 4.2.4 Ühendi 4 süntees



*Joonis 26.* Ühend 4.

Reaktsioon viidi läbi ühel korral ja TMR-spekter toorproduktist näitas, et reaktsiooni ei olnud toimunud. Varasemalt oli see meetod osutunud edukaks primaarsete alkoholide ja aktiveeritud sekundaarsete alkoholide korral [7]. Paraku isosorbiidi puhul ei olnud hüdroksüülid ilmselt piisavalt aktiveeritud ning soovitud produkti teket TMR analüüsiga ei tuvastatud. Samas on tegemist on ühendiga, mille süntees pakub meile huvi kindlasti ka tulevikus (Joonis 26).

#### 4.2.5 Ühendi 5 süntees



*Joonis 27.* Ühend 5.

Ühendi 5 sünteesiks oli kasutusel Siim Laanesoo sünteesitud diketoon ja Ilme Liblika sünteesitud metüültrifenüülfosfooniumjodiid. Diketooni ja soola puhtust kontrolliti vahetult enne sünteesi TMR-spektromeetri abil. Ühendi sünteesimiseks kasutati Wittigi reaktsiooni.



Reaktsioonis oli alusena kasutusel kolmel korral *t*-BuOK ja ühel korral *n*-BuLi. Diketooni ja alus on niiskuse suhtes tundlikud, mis tegi väga oluliseks õhuniiskuse kolvist välja saamise ja argooni keskkonnaga vahetamise. Kõigil kordadel jälgiti reaktsiooni kulgu ÕKK-plaadi abil. Pärast reaktsiooni lõppu filtreeriti reaktsioonisegu läbi vati ja tseliidi eemaldamiseks tahked kõrvalproduktid.

Kuna aine molekulmass on võrreldes teiste sünteesiproduktidega väiksem, lendus produkt esimesel sünteesil kõrgvaakumi all ära ja reaktsiooni tuli korrata. Teistel kordadel rõhku alla 15 mbar ei kasutatud ja selletõttu jäi solvente sisse ning saagis tuli arvutada TMR-spektri järgi. Sellegipoolest tuleb rõhutada, et tegemist on sellise ühendi esmakordse sünteesiga ja produkti saamine oli juba omaette eesmärk (Joonis 27).

### 4.3 Tehtud reaktsioonid (Tabel 1)

R. kood	Lähteaine	Produkt	Solvent	T(°C)	Tingimused	t(h)	Saagis(%)
JR010	Ühend 6	Ühend 1	DMSO, DCM	-50	Ar kk, jäävann	15	-
JR011	Ühend 6	Ühend 1	DCM	rt	jäävann	12	-
JR012	Ühend 6	Ühend 1	DCM	rt	jäävann	12	-
JR013	Ühend 7	Ühend 19	THF	0->rt	jäävann	13	12
JR014	Ühend 7	Ühend 19	THF	0->rt	jäävann	13	-
JR015	Ühend 7	Ühend 19	DMF	0->rt	jäävann	13	80
JR016	Ühend 6	Ühend 2	DMF	0->rt	jäävann	13	68
JR017	Ühend 6	Ühend 2	tolueen	tv	Püstjahuti, Dean-Starki kolonn, õlivann	5	-
JR019	Ühend 6	Ühend 2	tolueen	tv	püstjahuti, Dean-Starki kolonn, õlivann	8	-

JR029	Ühend 6	Ühend 2	tolueen	tv	püstjahuti, Dean-Starki kolonn, õlivann	28	4
JR020	Ühend 6	Ühend 2	Etüül- vinüül eeter	tv	püstjahuti, õlivann	9	6
JR022	Ühend 6	Ühend 2	Etüül- vinüül eeter	tv	püstjahuti, õlivann	9	3
JR031	Ühend 6	Ühend 2	Etüül- vinüül eeter	tv	püstjahuti, õlivann	12	50
JR021	Ühend 6	Ühend 2	ACN	rt ->90	-	12	-
JR024	Ühend 21	Ühend 5	THF	0->rt	jäävann	4	ts 42
JR027	Ühend 21	Ühend 5	THF	0->rt	jäävann	4	ts 85
JR028	Ühend 21	Ühend 5	THF	0->rt	jäävann	4	ts 54
JR030	Ühend 21	Ühend 5	THF	0->rt	jäävann	12	ts 23

**Tabel 1.** Projekti raames tehtud reaktsioonid.

#### ***4.4 Tulemuste edasine rakendamine***

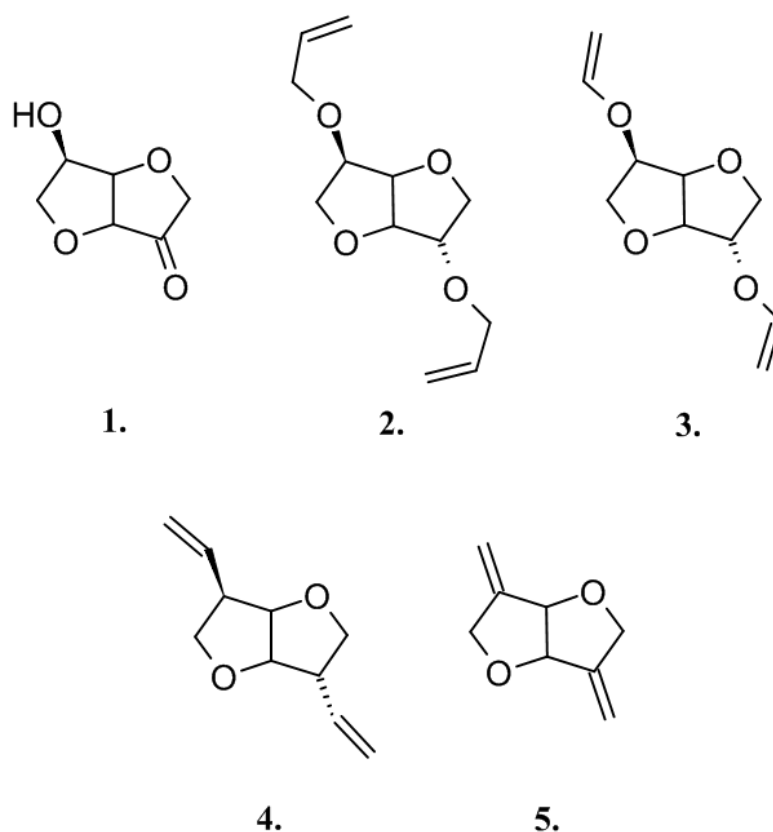
Kasutades õnnestunud sünteesimeetodeid on tulevikus plaanis teha koostööd Soome firmaga CH-Polymers. Kavas on asuda monomeere polümeriseerima, et katsetada uudsete sünteesitud ühendite keemilist stabiilsust ja vastupidavust. Kui saavutatakse soovitud aineomadused, saame kaaluda senitundmatute monomeeride kasutust võimalike uute materjalide või materjalide komponentidena tööstuses.

## 5. KOKKUVÕTE

Käesoleva töö raames uuriti erinevaid isosorbiidi, kui biomassil baseeruva materjali, derivatiseerimise võimalusi. Projekti käigus sünteesiti ühendid, mille bitsükli 2- ja 5-asendites paiknevad erinevad alküülahelad.

Sünteesitud ühendid (Joonis 28):

1. Ühend **2** (3R,6S)-3,6-bis[(prop-2-een-1-üül)oksü]heksahüdrofuro[3,2-b]furaan;
2. Ühend **3** (3R,6S)-3,6-bis(etenüloksü)heksahüdrofuro[3,2-b]furaan;
3. Ühend **5** (3R,6S)-3,6-dimetüülülidheksahüdrofuro[3,2-b]furaan.



**Joonis 28.** Projektis sünteesitavad ühendid.

Ühendi **2** saamiseks prooviti eelnevalt sünteesi isosorbiidi diasteromeeri isomanniidiga. Positiivne tulemus saavutati ka sünteesil isosorbiidiga. Ühendit **3** sünteesiti kahe erineva sünteesimeetodiga. Ühendit **5** sünteesiti isosorbiidi diketoonsest derivaadist Wittigi meetodil.

Välja prooviti selgitada ka isosorbiidi erinevate hüdroksüülrühmade reaktiivsust, sünteesides ühendit **1** ((6R)-6-hüdroksütetrahüdrofuro[3,2-b]furaan-3-(2H)-oon). Prooviti ka sünteesi teel

hüdoksüülrühma vahetust otsese vahetusreaktsiooni Lewise happe katalüüsil, et saada ühend **4** ((3R, 6S)-3,6-di(prop-2-een-1-üül)-heksahüdrofuro[3,2-b]furaan).

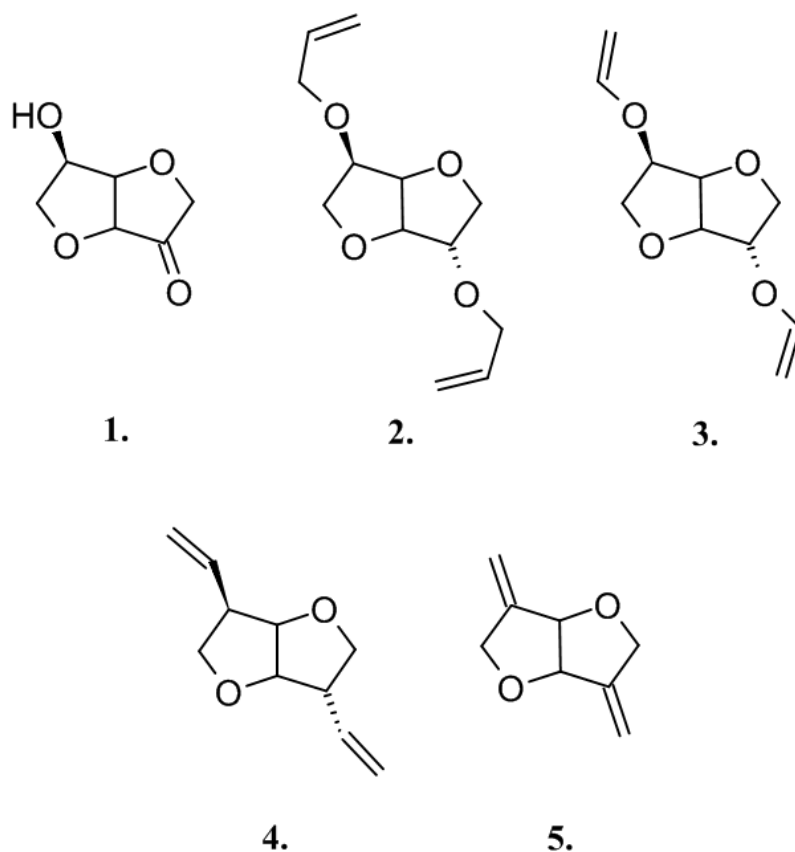
Töös sünteesitud ühendid on potentsiaalsed monomeerid loodussõbralike polümeeride tootmisel. Edukaks osutunud katseid reprodutseerides plaanime teha koostööd firmaga CH-Polymers et testida uudsete monomeeride keemilisi omadusi ja leida neile kasutus materjalitööstuses.

## 6. SUMMARY

In this work we investigate a variety of isosorbide derivates as a biomass-based material. The aim of this study was to synthesize compounds, which have different alkyl chains located in the 2 and 5-positions of the bicyclic compound.

Synthesized compounds were (Figure 29):

1. Compound **2** (3R,6S)-3,6-bis[(prop-2-en-1-yl)oxy]hexahydrofuro[3,2-b]furan;
2. Compound **3** (3R,6S)-3,6-bis(etenyloxy)hexahydrofuro[3,2-b]furan;
3. Compound **5** (3R,6S)-3,6-dimethylidehexahydrofuro[3,2-b]furan.



**Figure 29.** Synthesized compounds.

To synthesize compound 2, we previously attempted synthesis with isomannide, which is a diastereomer of isosorbide. Positive results were also achieved with isosorbide. Compound 3 was synthesized with two different methods. Compound 5 was synthesized using the Wittig method for ketones.

One aim of the thesis was to attempt to identify the reactivity of the different hydroxyl groups, by synthesizing compound **1** ((6R)-6-hydroxytetrahydrofuro[3,2-b]furan-3(2H)-one). Another attempt was to try the direct exchange reaction of the hydroxyl groups by a Lewis acid-catalyst.

The synthesized compounds of this thesis are potential monomers in the manufacture of environmentally friendly polymers. By reproducing the successful experiments, we are planning to collaborate with the firm CH-Polymers to test the chemical properties of the compounds and to find use for them in material science.

## 7. KASUTATUD KIRJANDUS

1. Corma, A.; Iborra, S.; Velty, A. *Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals*. Chem. Rev. **2007**, 107, 6, 2411-2502.
2. Rinaldi, R.; Schüth, F. *Design on Solid Catalysts for the Conversion of Biomass*. Energy Environ. Sci. **2009**, 2, 610-626.
3. Wu, J.; Eduard, P.; Thiyagarajan, S.; Haveren, J. V.; Es, D. S. V.; Koning, C. E.; Lutz, M.; Guerra, C. F. *Isohexide derivatives from Renewable Resources as Chiral Building Blocks*. ChemSusChem **2011**, 4, 5, 599-603.
4. Wilcox, C.; Van Sebille, E.; Hardesty, B. D. *Threat of plastic pollution to seabirds in global, pervasive, and increasing*. Proceedings of the National Academy of Sci. **2015**, 112, 11899-11904.
5. Rose, M.; Palkovits, R. *Isosorbide as a Renewable Platform chemical for Versatile Applications-Quo Vadis?* ChemSusChem **2012**, 5, 167-176.
6. Feng, X.; East, A. J.; Hammond, W.; Jaffe, M. *Sugar-based Chemicals for Environmentally Sustainable Applications*. J. Am. Chem. Soc. **2010**, 1, 1061.
7. Saito, T.; Nishimoto, Y.; Yasuda, M.; Baba, A. *Direct Coupling Reaction between Alcohols and Silyl Compounds: Enhancement of Lewis Acidity of Me<sub>3</sub>SiBr Using InCl<sub>3</sub>* J. Org. Chem. **2006**, 71, 8516-8522.
8. Watanabe, W.; Conlon, L. *Homogeneous Metal Salt Catalysis in Organic Reactions. I. The Preparation of Vinyl Ethers by Vinyl Transesterification*. J. Org. Chem. **1956**, 14, 1057, 1949.
9. Dess, D. B.; Martin, J. C. *A useful 12-I-5 triacetoxypersulfonane (the Dess-Martin persulfonane) for the selective oxidation of primary or secondary alcohols and a variety of related 12-I-5 species* J. Am. Chem. Soc. **1991**, 113, 7277.
10. Clayden, J.; Greeves, N.; Warren, S.; Wothers, P. *Organic Chemistry*. Oxford Uni. Press. **2001**, 1271-1272.
11. Hanson, J.R. *Functional Group Chemistry*. The Royal Society of Chem. **2001**, 33-43, 46-48.
12. Tojo, G.; Fernández, M. *Oxidation of Alcohols to Aldehydes and Ketones*. Springer Sci. **2006**, 316-319.
13. Agüero, A.; Kress, J.; Osborn, J. A. *Tungsten Wittig reagents: An Efficient Synthesis of  $\alpha$ -functionalized tri- and tetrasubstituted Alkenes*. J. Chem. Soc. **1986**, 7, 531-533.

14. Dess, D. B.; Martin, J. C. *Readily accessible 12-I-5 oxidant for the conversion of primary and secondary alcohols to aldehydes and ketones.* J. Org. Chem. **1983**, 48, 4155.
15. Dess, D. B.; Martin, J. C. *A useful 12-I-5 triacetoxypersulfonane (the Dess-Martin persulfonane) for the selective oxidation of primary or secondary alcohols and a variety of related 12-I-5 species* J. Am. Chem. Soc. **1991**, 113, 7277.
16. Stendsrud, K.; *Diallyl ethers of anhydrohexitols and processes for making the same* **2013**, 11.
17. Iwahama, T.; Noguchi, T.; Shibamoto, A.; *Preparation of vinyl ethers from alcohols and vinyl esters under mild conditions.* Assignee Daicel Chem. Ind. **2008**, JP 2008266169.
18. Hanson, J.R. *Mechanisms in Organic Chemistry*, The Royal Society of Chemistry **2004**, 47.
19. Galbis J. A.; García-Martín, M.; Violante de Paz, M.; Galbis, E. *Synthetic Polymers from Sugar-Based Monomers* Chem. Rev. **2016**, 116, 1600-1636.
20. Michaelis, A.; Dittler, F.; *Reactions of phenylphosphine.* Deut. Chem. Ges. Ber. **1879**, 12, 338-340.
21. Viček, P.; Otoupalová, J.; Sikora, A.; Kriz, J. *Anionic Polymerization of Acrylates. 10. Synthesis and Characterization of Block Copolymers with Acrylate Blocks.* J. Am. Chem. Soc. **1995**, 117, 7262-7265.
22. Băca, J.; Lochmann, L.; Juzl, K.; Coupek, J.; Lim, D. *Mechanism of anionic polymerization of acrylates and methacrylates.* Journal of Polymer Science. **1967**, 16, 7, 3865-3875.
23. Teegarden, D. M. *Polymer Chemistry: Introduction to an Indispensable Science.* NSTA Press. **2004**, 58-59.



## 8. LISAD

### *Lisa 1 Tabelid*

**Tabel 1.1 Reaktsioonides kasutatud reagentid**

Aine nimi/ lühend	Aine IUPAC nimetus	CA S num -ber	M [g/ mol]	$\sigma$ [g/ cm 3]	Puht us aste [%]	Kt [°C ]	St [°C]	Tootja
Iso-sorbiid	1,4:3,6-dianhüdro-D-glütsitool	652-67-5	146.14	1.30	98	-	60	Aldrich
Iso-manniid	1,4:3,6-dianhüdro-D-mannitool	641-74-7	146.14	-	95	-	80	Aldrich
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CO K	kaalium-2-metüülpropaan-2-olaat	865-47-4	112.21	-	98	-	256	Aldrich
allüül- bromiid	3-bromo-1-propeen	106-95-6	120.98	1.40	97	71	-199	Aldrich
MgSO <sub>4</sub>	magneesium-sulfaat	7487-88-9	120.37	2.66	-	-	1,124	Lach-Ner
Hg(II) atsetaat	elavhõbe(II) atsetaat	1600-27-7	318.68	3.28	98	-		Aldrich
etüül- vinüül- eeter	etoksüetüleen	109-92-2	72.11	0.75	99	33	-116	Aldrich
(COCl) <sub>2</sub>	oksalüülkloriid	79-37-8	126.93	1.48	96	62	-16	Aldrich
met. trifen.PI	metüültrifenüülfosfoonium jodiid	2065-66-9	406.24	-	-	-	183	Sünteesit ud
palderjanh ape	pentaanhape	109-52-4	102.13	0.93	-	186	-	-

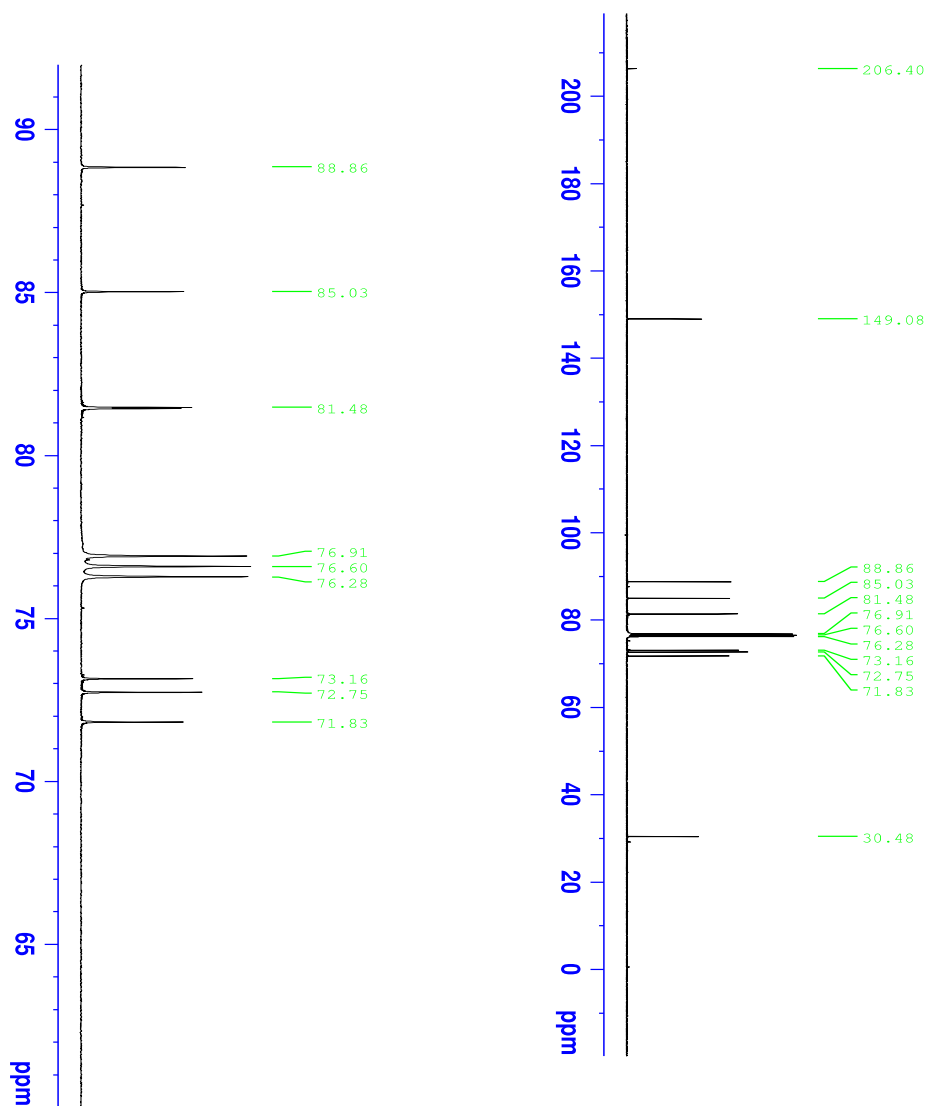
Propioon -hape	propaanhape	79-09-4	74.08	0.99	96	141	-	Aldrich
vinüül- atsetaat	etenüül etanolaat	108-05- 4	86.09	0.93	99	73	-93	Fluka
Diketon	-	-	142	-	-	-	-	Sünteesi- tud

**Tabel 1.2 Reaktsioonides kasutatud solvendid**

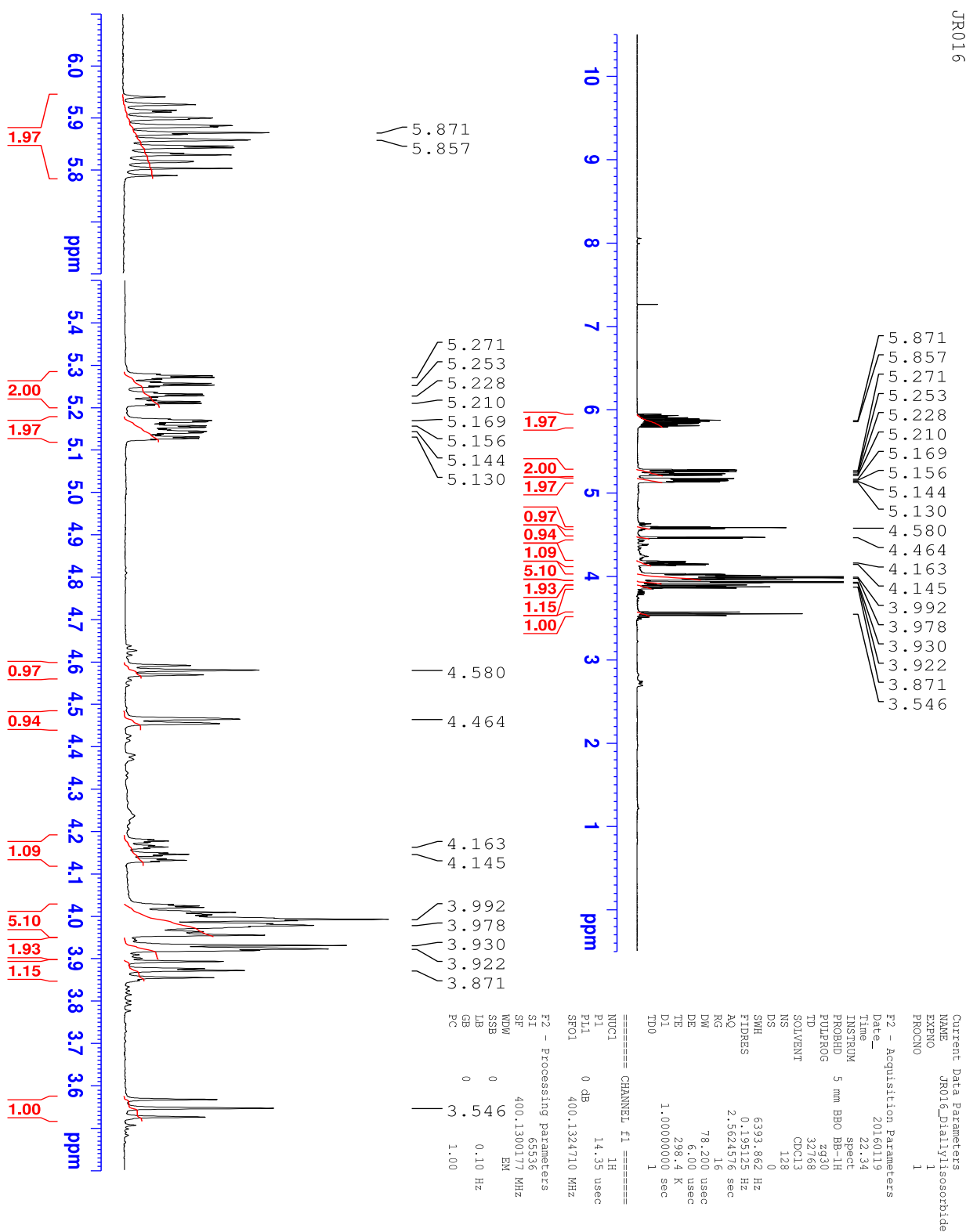
<b>Solvent</b>	<b>IUPAC nimetus</b>	<b>CAS number</b>	<b>M [g/mol]</b>	<b><math>\sigma</math> [g/ cm<sup>3</sup>]</b>	<b>Puhtus- aste [%]</b>	<b>Kt [°C]</b>	<b>Firma</b>
DCM	dikloro- metaan	75-09-2	84.93	1.33	96	39.6	Fluka
DMF	N,N- dimetüül- formamiid	68-12-2	73.1	0.95	99	152	Fluka
THF	oksolaan	109-99-9	72.11	0.89	96	66	Merck
DMSO	dimetüül- sulfoksiid	67-68-5	78.13	1.1	96	189	Fluka
MeOH	metanool	67-56-1	32.04	0.79	-	64.7	Rath- burn
petrool- eeter	petrooleum eeter	8032-32-4	82.2	0.65	-	42-62	Caldig
tolueen	metüül- benseen	108-88-3	92.14	0.87	99.7	111	Merck
ACN	atsetonitriil	75-05-8	41.05		99.9	82	Schar- lau
etüül- vinüül- eeter	etoksü- etüleen	109-92-2	72.11	0.75	98	33	Aldrich

## Spekterid 2.1 Ühend 2 TMR-spektrid

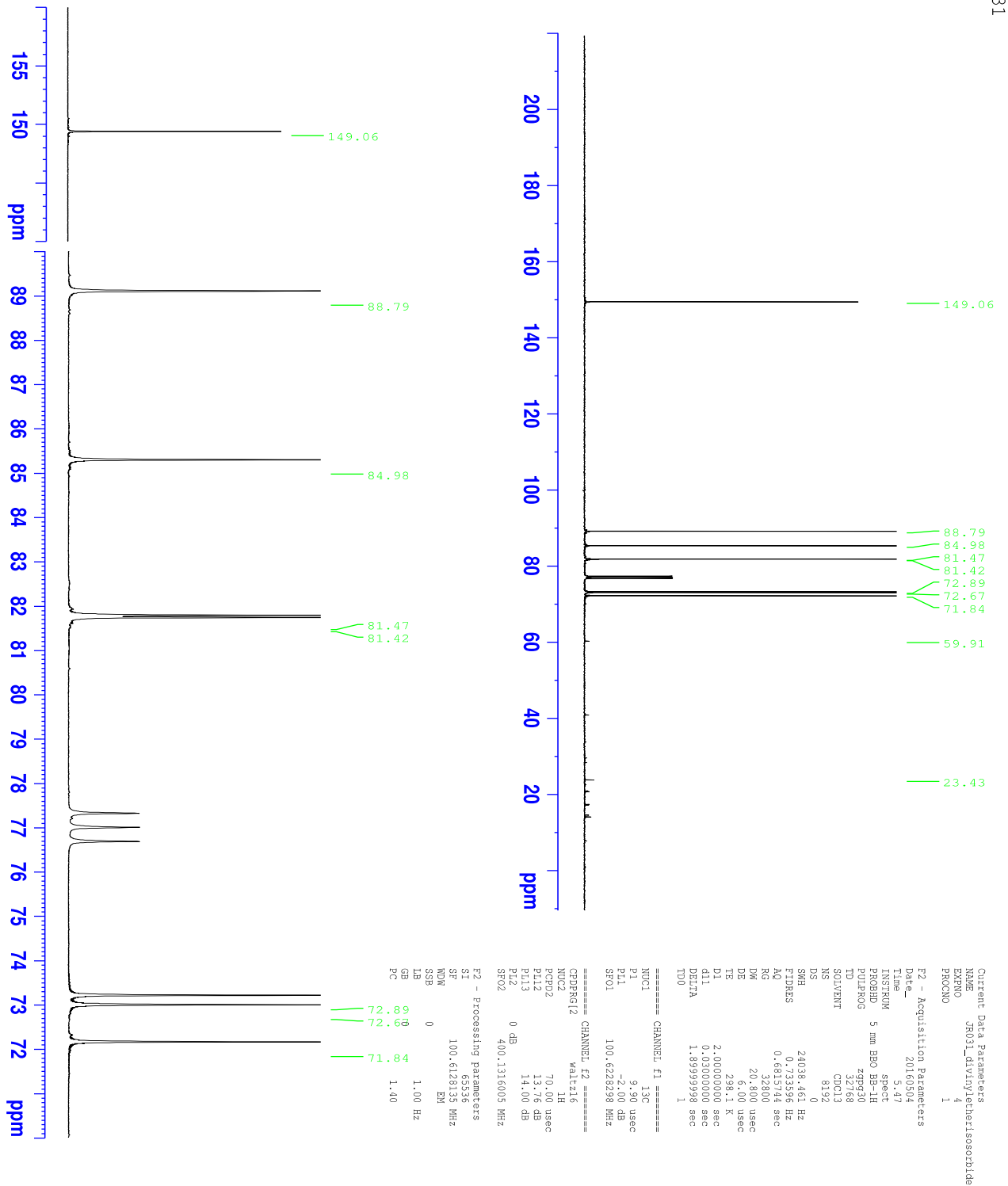
JR-022  
13C



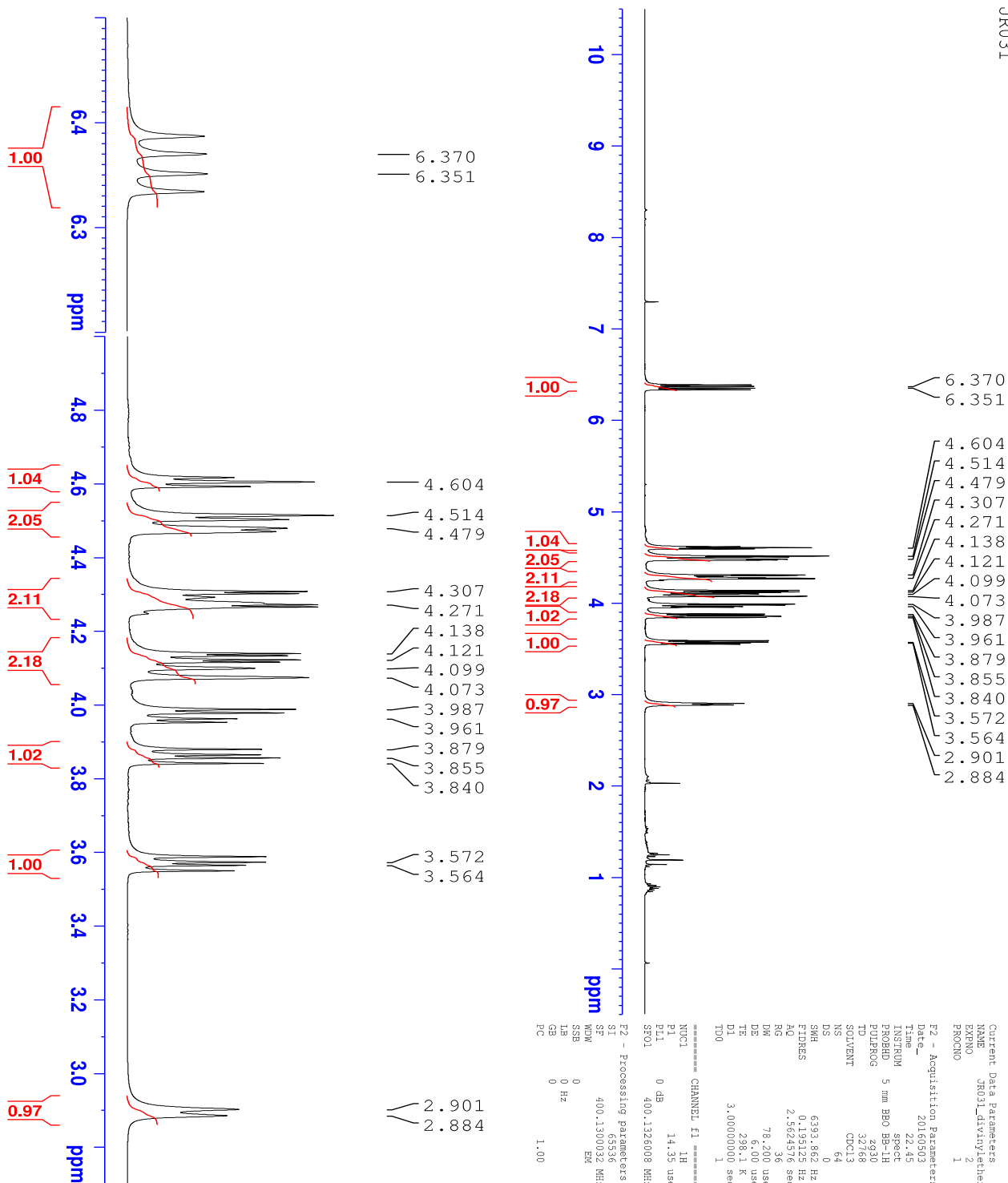
Current Data Parameters		NAME	JM02
F2 - Acquisition Parameters		PROBHD	1
Date=		20160117	
Time		23.06	
Time		23.06	
PROBHD		5 mm BBO	
PULPROG		zgpg30	
TD		32768	
SOLVENT		CDCl3	
NS		8192	
DS		4	
AQ		2403.64 Hz	
FIDRES		0.133996 Hz	
AQ		0.6615744 sec	
RG		32600	
DM		20.000 usec	
DE		28.0 X	
TE		283.0 K	
D1		2.00000000 sec	
d11		0.03000000 sec	
DELTA		1.9599999 sec	
TD0		1	
CHANNEL F1			
NUC1		13C	
P1		9.90 usec	
PL1		-2.00 dB	
SFO1		100.6228999 MHz	
CHANNEL F2			
CPDPRG2		zgpg30	
NUC2		1H	
PCPD2		70.00 usec	
PL2		13.76 dB	
PL12		13.76 dB	
PL3		14.00 dB	
SFO2		400.131605 MHz	
F2 - Processing Parameters			
SI		32768	
WDW		EM	
SSB		0	
LB		1.00 Hz	
GB		0	
PC		1.40	



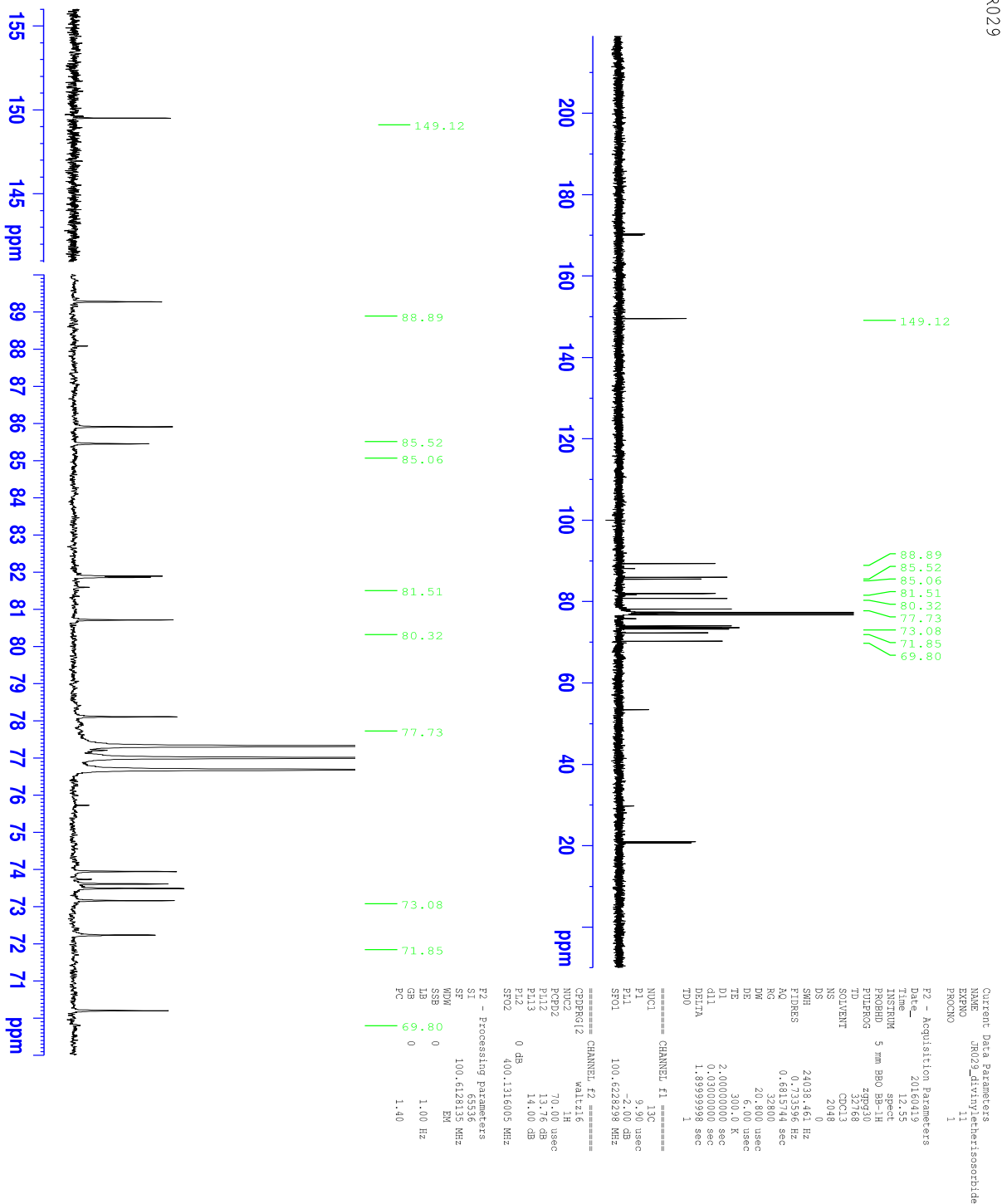
# Spekterid 2.2 Ühend 3, meetod 1 TMR spektrid



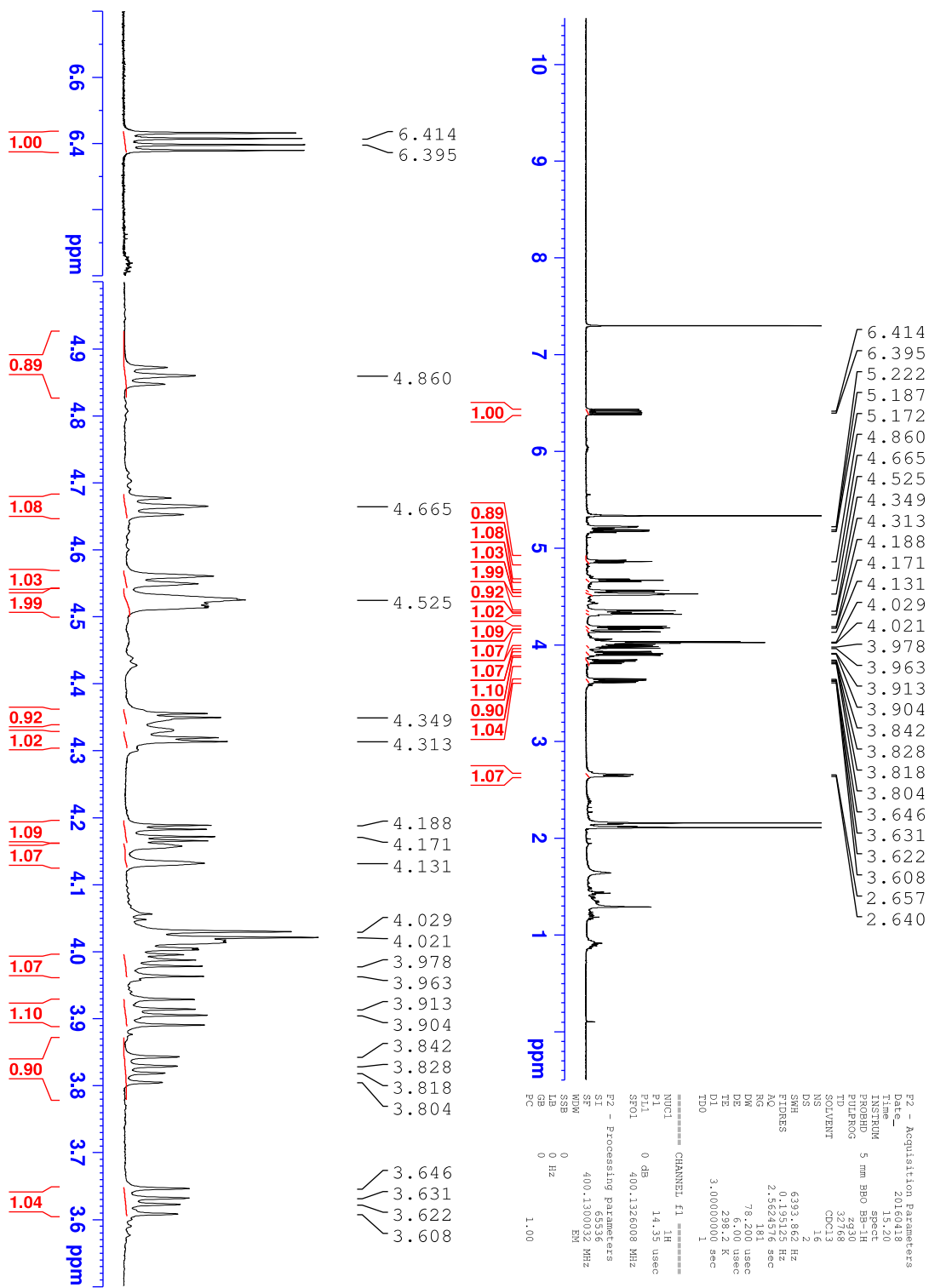
JR031



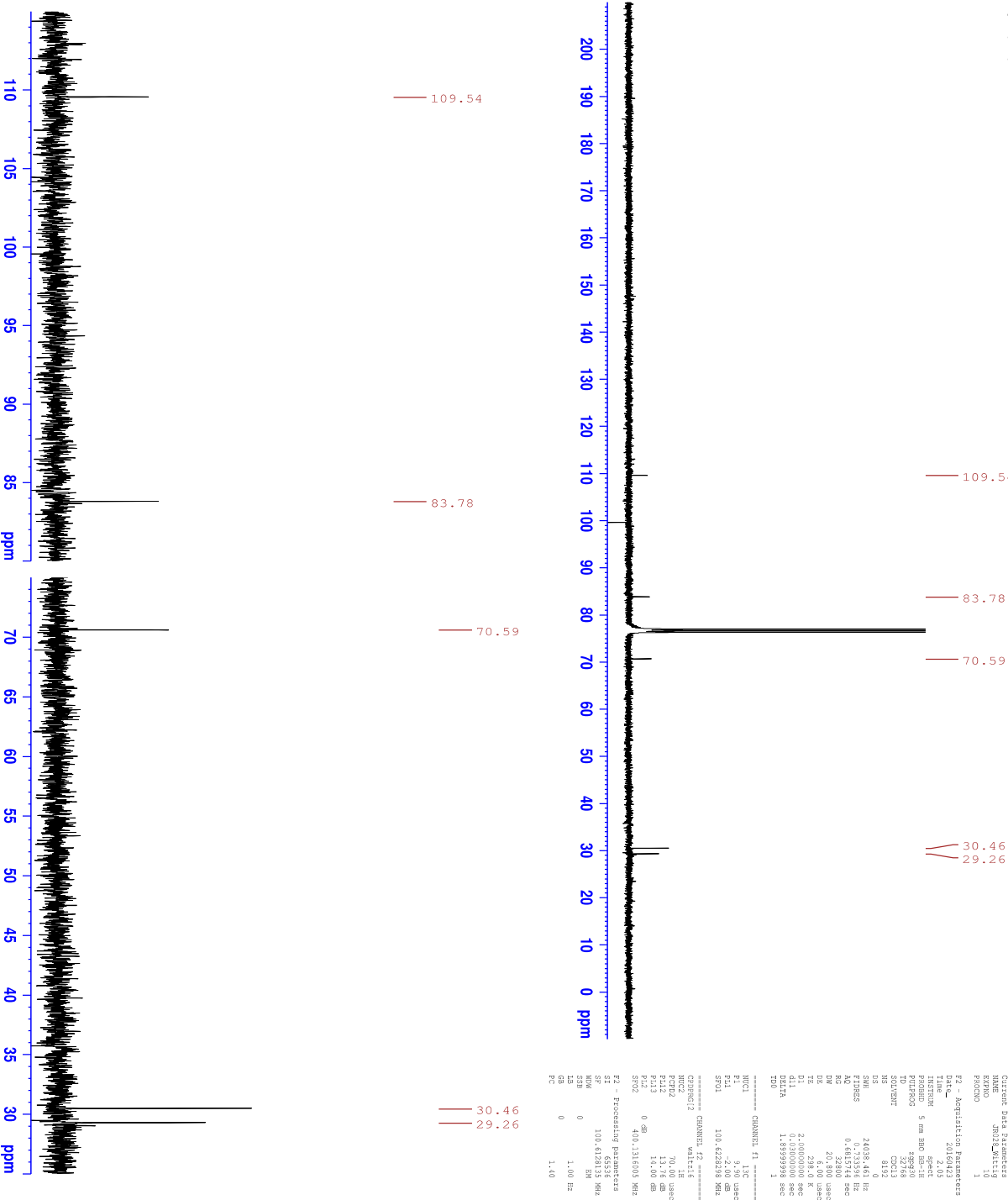
Spekterid 2.3 Ühend 3, meetod 2 TMR spektrid

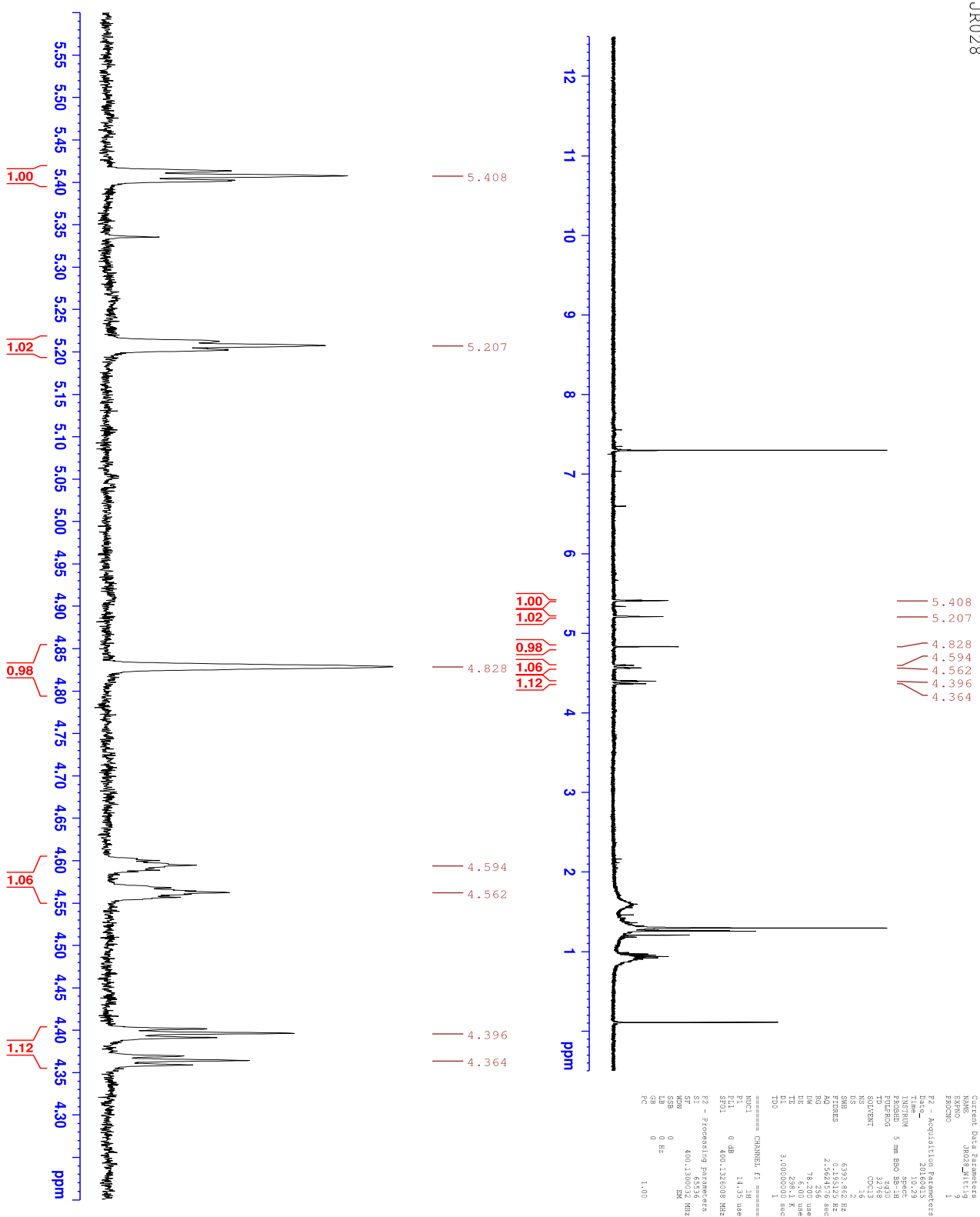






Spekterid 2.4 Ühend 5 TMR spektrid





## 9. TÄNUAVALDUSED

Käesoleva töö autor avaldab siirad tänusõnad oma juhendajatele Lauri Varesele ja Uno Mäeorule. Samuti avaldab autor tänu toredale töökollektiivile Tartu Ülikooli Tehnoloogiainstituudi viienda korruse orgaanilise keemia laboris. Eraldi soovib autor tänada Siim Laanesood, kes aitas kaasa TMR-spektroskoopia paremal mõistmisel. Autor soovib tänada ka Merilin Saarmad ja Sergo Kasvandikku, kes viisid läbi KLMS mõõtmised.

## Infoleht

### ISOSORBIIDI DERIVATISEERIMINE POLÜMEERITÖÖSTUSE LÄHTEAINETEKST

Projekti käigus sünteesiti ühendid, mille bitsükli 2- ja 5-asendites paiknevad erinevad alküülahelad.

Ühendi **2** ((3R,6S)-3,6-bis[(prop-2-een-1-üül)oksü]heksahüdrofuro[3,2-b]furaan) saamiseks prooviti eelnevalt sünteesi isosorbiidi diasteromeeri isomanniidiga. Positiivne tulemus saavutati ka sünteesil isosorbiidiga. Ühendit **3** ((3R,6S)-3,6-bis(etenüloksü)heksahüdrofuro[3,2-b]furaan) sünteesiti kahe erineva sünteesimeetodiga. Ühendit **5** ((3R,6S)-3,6-dimetüülüliidheksahüdrofuro[3,2-b]furaan) sünteesiti isosorbiidi diketoonsest derivaadist Wittigi meetodil.

Edukaks osutunud katseid reprodutseerides plaanime teha koostööd firmaga CH-Polymers, et testida uudsete monomeeride keemilisi omadusi ja leida neile kasutus materjalitööstuses.

**Märksõnad:** isosorbiid, süntees, orgaaniline keemia, polümeerid.

### ISOSORBIDE DERIVIZED STARTING MATERIALS FOR POLYMER INDUSTRY

The aim of this study was to synthesize compounds, which have different alkyl chains located in the 2 and 5-positions of the bicyclic compound.

To synthesize compound **2** ((3R,6S)-3,6-bis[(prop-2-en-1-yl)oxy]hexahydrofuro[3,2-b]furan), we previously attempted synthesis with isomannide, which is a diastereomer of isosorbide. Positive results were also achieved with isosorbide. Compound **3** ((3R,6S)-3,6-bis(etenüloksü)hexahydrofuro[3,2-b]furan) was synthesized with two different methods. Compound **5** ((3R,6S)-3,6-dimethylidexahydrofuro[3,2-b]furan) was synthesized using the Wittig method for ketones.

By reproducing the successful experiments, we are planning to collaborate with the firm CH-Polymers to test the chemical properties of the compounds and to find use for them in material science.

**Key words:** isosorbide, synthesis, organic chemistry, polymers.

**Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks**

Mina, **Jane Roosimaa**,

20.05.1994

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose  
**ISOSORBIIDI DERIVATISEERIMINE POLÜMEERITÖÖSTUSE  
LÄHTEAINETES,**

mille juhendateks on **Lauri Vares** ja **Uno Mäeorg**,

- 1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
- 1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **26.05.2016**